MARUZEN & WILEY

マンドル量子力学

Quantum Mechanics

森井俊行
蛯名邦禎 共訳

F. Mandl 著

丸善株式会社

MARUZEN & WILEY

マンドル量子力学

Quantum Mechanics

森井俊行・蛯名邦禎 共訳／F. Mandl 著

丸善株式会社

丸善–WILEY 共同出版

Quantum Mechanics

by

Franz Mandl

Originally published by John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, England

Printed in Japan

マンチェスター物理シリーズ編者序文

マンチェスター物理シリーズは1970年から刊行され始めた．それ以後シリーズの刊行は続けられ，翻訳を合わせると世界中で25万部以上が売れたことになる．読者としての同僚や学生からの反応はわれわれにはとても励みになった．このシリーズは何度か版を重ねたが，本によっては，読者からのフィードバックを取り入れ，また，学部コースの変化やニーズに合わせて新版として書き直されたものもある．

マンチェスター物理シリーズは学部レベルの教科書シリーズである．マンチェスター大学物理学科でのわれわれの経験によると (いずこも同様かもしれないが)，たいていの教科書は，典型的な学部コースに必要な量以上に多くの内容を含んでいるにもかかわらず，内容を選択して，それだけで閉じた，より簡潔なコースを構成できるようにはめったにできていない．このシリーズを計画するにあたっての，われわれの目的は二つあった．一つは，教師にとって学部コースの講義に採用したくなるような，また，学生にとって厚さと価格にうんざりしなくてすむようなコンパクトな本をつくることであった．これを実現させるために，物理の基本的なものをという観点でトピックスを厳選した．同時にいくつかの教育的で，興味をそそるような，そして，役に立つ応用という観点も維持した．第二の目的は，いろいろと異なった応用に力点を置くことで，いろいろな分量と難易度をもったコースが選べるような本をつくることであった．このような柔軟性を達成するために，われわれは，著者たちに章の間の論理的なつながりを明示する流れ図を使うようにお願いした．また，読みとばしてもよい，いくつかの節や項に星印を付けてもらうようにお願いした．これらはより難しいものか，あるいは別の扱い方による課題を含んでいるもので，そこをとばしてもその巻の残りの部分を理解する妨げとはならないものである．各巻はシリーズとして構想されてはいるが，それぞれは独立しており，単独で読む

ことができる．そのうちのいくつかは，広く他の科学分野で使ってもよい．各巻の著者序文はその本のレベルや必要な予備知識について詳しく述べている．

このシリーズをよりよいものにする貴重な批評や，積極的なコメントをしてくれたマンチェスター大学およびそのほかの多くの学生や同僚の方々に心から感謝したい．特に著者の方々には，やっていただいた仕事と，多くの新しいアイデアを出していただいたことに対して，またわれわれの多くの提案や要求を粘り強く議論していただき，しばしば採用していただいたことに対して感謝したい．また援助していただいた出版社 John Wiley & Sons に感謝を申し上げる．

1987 年 1 月

F. MANDL
R. J. ELLISON
D. J. SANDIFORD

著　者　序　文

学部生向けに量子力学の教科書を書くときには，その膨大な内容を厳選しなくてはならない．著者は何年間も，学部での入門レベルから大学院での上級のレベルにわたってあらゆるレベルで量子力学の講義を行って来た．意外に思われるかもしれないが，これらのコースの多くは共通のアプローチをもっている．本書で述べるのがその共通の方法である．本書では一般的な原理と方法に重点を置いている．そのねらいは量子力学の構造を明確に記述することである．本書に通じれば学生は，いろいろな本や (特別に高度でなければ) 論文の中の量子力学的な議論について行くことができ，簡単な問題に自分で対処できるはずである．この目的のために，著者は応用の幅広い考え方や方法を，あまりにも一般化することには踏み込まないで採用した．たとえば，対称性の議論は顕著な例であり，また角運動量はこのレベルで普通にやられているよりもずっと一般的な観点から取り扱われている．

本書の書名が，量子物理学というよりむしろ量子力学となっているのは，応用よりも原理と方法に重点を置いたということである．もちろん，応用というのは，読者がその形式的枠組をどれだけ理解したかをテストし，その理解を生き生きしたものにするのにはきわめて大切なものである．本書では，応用の多くを原子物理から選んだ．それは分子物理や固体物理の基礎をなしていて，物理学の重要な分野である．そこでの考え方の多くは，若干修正をすれば，原子核物理や素粒子物理のような他の分野にも広げることができる．それはまた簡単であるという利点ももっている．すなわち，われわれはそこでは原子間に働く力を知っているからである．もちろん，本書は原子物理の本ではないが，応用については原子物理の重要なトピックスの多くをカバーしている．

本書では，量子力学の知識を前提にしてはいないが，ある程度の熟練を想定した

深い取扱いをしている．多くの読者にとってある種の入門的な波動力学について前もってわかっていた方が助けになるであろう．そうすれば，本書を使うのはイギリスの大学では学部の3年生の物理コースにふさわしいものになるであろう．(もっとも，優秀な2年生の学生にとっても，本書は役に立ち，刺激を与えるものではあるが．) アメリカでは学部の4年生コースか大学院の1年生のレベルで使うことができる．本書は，また，理論の専門家ならば必要とされる完全な形式論を使わずに，量子力学をきちんと理解したい実験家にとっても興味深いものである．高度な内容を提供する良い本はたくさんあるが，入門的なものとのギャップを埋める本はほとんど見当たらない．著者は，出発点として，抽象的でもっと一般的なディラックの状態ベクトルのかわりに，この入門的レベルにふさわしいものとして，波動関数を使った．ディラック形式のエレガントで形式的な簡単さは，理解に対する錯覚を簡単に引き起こしやすい．ディラックの状態ベクトルは5章までは導入しないし，決して広く一般的に使うことはしていない．もっとも，3章以降で参照するといつでも役に立つ，ディラック形式の一応の説明は12章で与える．

いろいろな分量と難しさのコースに応じて本書を使いやすくするものに，次の二つの事柄がある．まず第一に，(表見返しの) 流れ図は，章間の論理的なつながりを明らかにし，それによって各章を異なる順序で学んだり，あるいはその一部を省略しやすくする．第二に，本文の約4分の1に星印を付けた節があり，また，別の独立した節として立てるには不適当な，いくつかの事柄は影を付けて印刷されている．これらのどちらも本書の後の事柄を理解するのに必要となるものではない．典型的な場合として，著者は星印を付けた節の約半分を含めて，1章から11章までの課題を40回にわたる各50分の講義でカバーした．

各章の終りの問題は，本書の重要な部分である．その目的は読者に自分の理解度をテストさせ，興味ある物理に読者を導くように巻末の解答の中でいくつかを詳述することである．

著者の量子力学についての理解と教育について何年にもわたって影響を与えてくれた多くの学生と同僚に対して，そして特に，Tony Phillips と David Sandiford に対して感謝したい．彼らは全部の原稿に目を通し，多くの示唆 (いくつかは重要なものであった) を与えてくれた．

本書を書くように励ましてくれた Sandy Donnachie には心から感謝する．また，本書をつくるために，コンピューターで図を作成したり，多くの援助をしてくれた

妻の Betty に特に感謝したい．彼女の協力がなければ，本書は決して日の目を見ることはなかったであろう．

1991 年 6 月

F. MANDL

日本語版への序文

量子力学とのはじめての出会いは学生にとってカルチャーショックである．大部分の原子レベルの現象は古典物理の予測とはまったくかけ離れている．おまけに，系の性質の特徴づけ，その数学的形式，そして，その両方の関連づけられ方は，量子力学では古典物理の場合とは驚くほど異なっている．量子力学を使いこなすには，量子力学の言葉で考えることを学び，その数学が意味するものに対するある種の直観的なイメージを培わなければならない．

私にとって，長い教師歴の中で最も刺激的でやりがいのある挑戦であり続けたことは，学生を古典的な世界観から量子的な世界観へと脱皮するのを手助けすることであった．

量子力学を魅惑的なものにしていることは，それが驚くほど成功しているにもかかわらず，その根底にいまだに未解決の問題があることである．このことが量子力学を熟考し，教えがいのあるすばらしいものにしている．

量子理論を教えるにはいろいろなやり方がある．私の経験ではベクトル空間を使った一般的で抽象的な形式論から出発するのは，数学的形式と物理の間の結び付きを学生が把握するのを難しくする．大学院の上級コースの場合は別として，私は状態ベクトルよりも波動関数から始め，新しい概念をゆっくりと導入していく方がいつもずっとうまく行くことを実感してきた．本書の著者序文で述べたように，私がここで採用したのはこのやり方であり，これがまた本書の水準と範囲と構成を引き出している．

日本語版の刊行によって有為な読者層に本書が利用できるようになることは大きな喜びである．量子力学とそれに対する私のアプローチに込めた熱い想いを日本の読者が分かち合ってくださることを願っている．

この機会を借りて，本書を翻訳していただいた森井俊行教授と蛯名邦禎助教授に，また，その刊行に携わられた出版社の方々に心から感謝する．

1998 年 7 月

FRANZ MANDL

目　　次

1

基 本 概 念

本書の読者は当然ご承知とは思うが，古典物理は原子やそれより小さなスケールの系のふるまいはうまく記述できない．原子を，極微の太陽系と見なして古典物理を適用しても，実際に観測される現象を予言はできない．それは当り前である．もともと古典物理の法則は，巨視的な系をしらべることによって得られたもので，それとは全然スケールの違う小さな系に対しても成立することを期待してはいけない．実際，原子について観測された性質の多くは，古典物理の予言とは驚くほどかけ離れており，直観的には受け入れがたいものだ．

そのような不可解なふるまいの例をいくつかあげてみよう．

(i) **エネルギーの量子化** (energy quantization)　原子は**離散的** (discrete) なエネルギー準位 (energy level) をもっている．つまり，観測される原子のエネルギーの値は，古典物理から予測されるような**連続的な分布** (continuum) をつくらない．これらのエネルギー準位が特に離散的であると明確になるのは，原子の遷移が，エネルギー値が十分に離れた二つの離散的な状態間で起こるときである．たとえば，フランク–ヘルツの実験や原子の光学的な線スペクトルなどの場合がそれにあたる．

(ii) **角運動量の量子化** (angular momentum quantization)　シュテルン–ゲルラッハの実験では，永久磁気モーメントをもった原子ビームが，一様でない磁場中を通過する．古典的には，原子が曲げられて進む方向は，扇状に**連続的な**広がりをもつはずだが，実際に原子が曲げられるのは，いくつかの異なった**離散的**な方向にのみである．後でみるように，この現象を説明するには，原子の角運動量の磁場方向の成分が量子化されると考えなければならない．角運動量の成分は，特定の離散的な値しかとりえないのである．

(iii) **障壁の透過** (barrier penetration)　　重い原子核の α (アルファ) 崩壊のさいに，α粒子はポテンシャルの障壁を潜(くぐ)り抜けて出てくる，つまりトンネル (tunnel) してくる．古典力学によれば，α 粒子は障壁を乗り越えるのに十分な運動エネルギーを持ちあわせていないので，原子核から逃げ出せないはずである．実は，粒子は障壁を貫通するさい，古典的な運動エネルギーが負になるような領域を通ってくるである！

古典物理の観点からは，つまりわれわれの日常的な体験から考えると，上に述べたような現象はどうかしているとしかいいようがなく，まったく了解しがたい．それに対して，量子力学はこのような現象を詳細に記述することに見事成功し，実験と定量的に一致する結果を与えた．それだけでなく，量子力学は原子や分子，それに原子核の諸々の性質を，時には相対論的な効果を取り入れることによって，正しく (すなわち観測と矛盾することなく) 記述してくれる．

量子力学を学び理解しようとするときに出会う困難は，大部分が概念的なものある．われわれは原子や分子を直接体験しているのでないことを肝に銘じておかなくてはならない．原子や分子を，古典的な巨視的物体をただ小さなスケールにミニチュア化したものとして想像してはいけない．こういう類推に頼って議論を進めると，とんでもない誤解をまねきかねない．こうした概念的な困難があるので，量子力学を系統的に説明するには，多少抽象的な数学的定式化から始める方がいい．

この章では，量子力学の基本的な数学的定式化の一部を展開する．2 章では二三のきわめて簡単な状況で，この定式化を試してみよう．すなわち，この定式化がどのように運用されるかを確かめ，その物理的な解釈を明らかにする．これによりすでにこの段階で，特に上で取り上げた不可解な三つの非古典的な現象に関して，量子力学的な説明を与えることができよう．これらの例は，われわれを量子力学的な思考法へと一気に導いてくれるだろう．それを通じて，数学の意味するものに対して，ある種の直観を養うことができるはずだ．

はじめの二つの章は相補的である．1 章では数学的定式化を展開するのに対して，2 章ではそれがどのように用いられ，また何を意味するかを示す．一読しただけでは 1 章をマスターするのが難しい読者は，とりあえず 2 章に進み，後で 1 章を学び直すとよい．1 章の学習を容易にするために，最初にきわめて簡単な系を考察しよう．内部構造をもたない質量 m の 1 個の粒子，すなわち 1 質点の系である．後で，

その考え方を多粒子系やスピンをもった粒子に拡張する．

1.1 系 の 状 態

量子力学では，系の状態は波動関数 ψ (プサイ) によって指定される．1 個の質点からなる系では，ψ は粒子の位置座標 $\boldsymbol{r}$ および時間 t の複素数の関数である．すなわち，$\psi = \psi(\boldsymbol{r}, t)$. これが時刻 t における系の状態を指定するのである．波動関数の時間的な発展は系の運動方程式によって与えられる．非相対論的な量子力学では，それはシュレーディンガー方程式 (1.3 節で議論される) であり，古典力学でニュートンの方程式が果たすのと同様の役割を量子力学で果たすことになる．

量子力学の基本仮定というのは，与えられた時刻 t における系に関する**すべて**の情報が，波動関数 ψ から引き出しうるというものである．状態 ψ にある系の物理的な性質を実際にどうやって決定したらよいかは次節で学ぶことにして，ここでは，状態 $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ にある粒子に対し，

$$P(\boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.1}$$

が，時刻 t において粒子が点 $\boldsymbol{r}$ 付近の体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ に見いだされる確率を与える，ということを指摘するにとどめる．確率の定義から ψ は規格化条件

$$\int |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 1 \tag{1.2}$$

を満たさなければならないことがすぐにわかる．式 (1.2) の積分は，一般に全空間にわたってなされる．もし粒子が空間のある特定の領域 (たとえば体積 V の箱の中) に閉じ込められているときは，式 (1.2) の積分範囲はこの領域に制限されることになる．特に断らない限り，積分は粒子が到達可能な空間の領域全体にわたって，すなわち，系のすべての配位空間 (configuration space) にわたってなされるものとする．条件 (1.2) を満たすとき，波動関数は正規化または規格化されている (normalized または normed) といわれる．後になって，この条件 (1.2) をゆるめることになる．というのも，このような規格化が不可能な波動関数を扱うことが必要になるからだ．たとえば，平面波

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)]$$

の場合は、規格化積分 (1.2) を全空間にわたって実行すると発散する．当分は，式

(1.2) によって規格化できるような状態 ψ だけを考えることにする.

式 (1.1) から，量子力学の二つの基本的な特徴が描き出せる.

まず第一に，式 (1.1) によれば，(ある時刻 t における) 粒子の位置は，一意的には決まらず，確率分布によってしか与えられない．粒子がある決まった状態にあったとしてもそうなのである．ここで，決まった状態にあるとは，量子力学にとって可能な限り詳細に系が指定されているという意味である．この点は古典力学とは対照的である．古典力学では系がある決まった状態にあれば，その性質も一意的に定まり，確率が持ち出されるのは，不完全にしか指定されていない系に対してだけである．たとえば，統計力学では系の状態が温度や密度といった巨視的な平均量で指定されている.

第二に，式 (1.1) では，観測可能な量である確率密度 $P(\boldsymbol{r},t)$ を系の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ に関係づけているが，後者自身は観測可能な量ではない．それにもかかわらず，波動関数は量子力学において中心的な役割を果たす．特に重要なのは，それが**線形重ね合せの原理** (linear superposition principle) を満たす点である．すなわち，もし $\psi_1 \equiv \psi_1(\boldsymbol{r},t)$ および $\psi_2 \equiv \psi_2(\boldsymbol{r},t)$ がともに系の可能な状態なら，

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{1.3}$$

もまた可能な状態である．ここで c_1, c_2 は複素数である．状態 (1.3) に対して，式 (1.1) から確率密度は

$$P(\boldsymbol{r},t) = |\psi|^2 = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + 2\,\mathrm{Re}(c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2) \tag{1.4}$$

となる．つまり，確率は単純に加算的にはならない．式 (1.4) には干渉項が現れるが，それは式 (1.1) において確率と波動関数が 2 乗の関係で結びつけられているからである．観測可能な量が観測可能でない波動関数の 2 次の依存性をもつ，というこのような様相は，量子力学では頻繁に現れる．一般に，これが干渉効果の起源である．こういう効果は (粒子の) 古典力学では起こらない．もちろんこれは波動現象のもつ特徴である．たとえば，光の強度は加算的ではないがその振幅は加算的である．それとの類比から波動関数のことを確率振幅とよぶことがある.

振幅の重ね合せに関係して，振幅の異なる部分 [たとえば，式 (1.3) における ψ_1 と ψ_2] の間の相対的な位相がとりわけ重要になる．それが干渉パターンに決定的な影響を与える．他方，波動関数の全体に一定の位相因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}$ (ここで α は実数) を掛けても何ら観測可能な変化は生じない.

電磁波の場合を考えると，二つの波動を重ね合わせても，もしその間にきちんと定義された位相的な関係がない限り干渉効果は現れない．たとえば，ヤングの二重スリットの実験では，両方のスリットを同じ光源からの光で照らすときだけ干渉効果が起きる．もしこの単一光源をコヒーレントでない2個の光源に置き換え，それぞれのスリットを別々の光源によって照らせば，干渉パターンは消え失せ，光の強度が加算的になる．量子力学においても，これと類似の2通りの場合を区別する．一つの波動関数で指定することができるような状態，すなわち**純粋状態** (pure state) にある系と，そうではない**混合状態** (mixed state) にある系とである．後者は，きちんと定義された相互の位相的な関係をもたずにいくつかの純粋状態が混合しているような系を指す．そのような混合状態は，単一の波動関数では表現できない．後で説明するように，混合状態の性質は純粋状態の性質から導出できるので，以下では主として純粋状態のみを考え，通常そうするようにそれを単に「状態」とよぶ．

1.2　オブザーバブル

前節で，系のすべての性質が波動関数から引き出せると述べた．そこで，それがどのようになされるかを見てみよう．

粒子の位置や運動量あるいはエネルギーといった，実験的に測定可能な量のことを**オブザーバブル**または**観測量** (observable) とよぶ．古典物理ではオブザーバブルは単なる変数として表現されるが，量子力学ではオブザーバブルは演算子として表現される．演算子というのは，波動関数に作用して新しい波動関数を生み出す数学的な因子のことである．もし，$\hat{A}$ がある演算子を表すとすると，$\hat{A}$ の作用によって，状態 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ は別の状態 [それを $\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)$ と書くことにする] に変換される*．すぐ後で，演算子の具体例をいくつか示す．オブザーバブルを表す演算子の形を古典力学にもとづいて導き出すことは，基本的にもちろん不可能である．とはいうものの，古典的な量と演算子とを橋渡しする，簡単で実践的なルールが存在する．粒子の位

* 最初のうち，また特に演算子であることを強調したいときには山形アクセント符号をつけて区別する．すなわち，$\hat{A}$ で変数 A に対応した演算子を表す．以降は，混乱を招かない限りアクセント符号を省略する．

置座標 $\boldsymbol{r}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ に対応する演算子はそれぞれ

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}, \qquad \hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{1.5}$$

で与えられる (∇ はナブラと読む)．つまり，演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ は波動関数に $\boldsymbol{r}$ を掛ける作用を表す．

$$\hat{\boldsymbol{r}}\psi(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.6}$$

同様に，演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$ は，波動関数の勾配 (gradient) をとって，それに $-\mathrm{i}\hbar$ を掛ける作用を表す．

$$\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r},t) = -\mathrm{i}\hbar\nabla\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.7}$$

($\hbar$ は，プランク定数を 2π で割ったもので，エイチ・バーと読む．) さらに一般的に，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ の何らかの関数 $F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ に対応した演算子は

$$\hat{F} = F(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}) = F(\boldsymbol{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla) \tag{1.8}$$

で与えられる．たとえば，古典力学で質量 m の質点がポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の中で運動しているときのエネルギーは，ハミルトン関数すなわちハミルトニアン (Hamiltonian)

$$H(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 + V(\boldsymbol{r})$$

で与えられるので，エネルギー演算子は

$$\hat{H} = H(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{1.9}$$

ということになる．

さてここで，系の観測可能な性質と系の状態との間の基本的な関係として以下のことを前提におくことにしよう．

規格化された状態 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ に対して，オブザーバブル A の時刻 t における期待値は，対応する演算子 $\hat{A}$ を用いて，

$$\langle\hat{A}\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\psi(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.10}$$

で与えられる．この表式は，量子力学の予言と実験とを比較する上で，常によりどころとなる式である．この表式をわれわれの議論の礎石におく理由として，これから多くの重要な帰結が導かれたり示唆されたりすることも指摘しておく．それらの帰結の考察に入る前に，式 (1.10) 自身についていくつかの注意を述べておこう．

まず第一に，オブザーバブル A として位置座標 $\boldsymbol{r}$ 自身をとると，式 (1.10) は，

$$\langle\hat{\boldsymbol{r}}\rangle = \int \boldsymbol{r}|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.11}$$

となる．この結果は，うれしいことに確率分布 (1.1) とつじつまが合っている．

第二に，式 (1.10) の被積分関数の中で，因子の順番を変えることは一般には許されない．そこに書かれた順序通りでなければならない．たとえば，運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ に対しては

$$\psi^*(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi \neq -\mathrm{i}\hbar\nabla(\psi^*\psi) = -i\hbar[(\nabla\psi^*)\psi + \psi^*\nabla\psi]$$

なのである．これは，演算子に対する一般的な性質の一つである．演算子というのは通常交換しないものであり，したがって因子の順序は重要である．

第三に，そして最も重要な点は，式 (1.10) は統計的な主張を述べていることである．これは単一の観測の結果について言及しているのではなく，測定の期待値，つまり何度も測定を繰り返したときに平均値として得られるはずの値に関する言明なのである．毎回，系の状態が $\psi(\boldsymbol{r}, t)$ となるように準備しておいてから測定する必要があるが，式 (1.10) で与えられるのは，このように繰り返し測定して得られた平均値なのである．系をある一定の状態に用意するというのはいったいどういうことかについては，改めて 3 章で取り上げる．

いよいよ，式 (1.10) から導かれるいくつかの帰結についての考察に入ることにしよう．この節では，系のある瞬間における性質のみに注目することにする．しばらくの間，式 (1.10) の時間依存性については忘れて，ψ や $\hat{A}$ を，考えている時刻における状態や演算子として扱う．

運動量やエネルギーといったオブザーバブルは実数の量である．ゆえに，期待値 (1.10) はどんな状態 ψ に対しても実数でなければならない．したがって

$$\int \psi^* \hat{A}\psi \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \psi(\hat{A}\psi)^* \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int (\hat{A}\psi)^*\psi \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.12}$$

となる．すべての状態 ψ に対して条件 (1.12) が満たされるような演算子のことを**エルミート的** (Hermitian) または**自己共役** (self-adjoint) であるという．したがってオブザーバブルはエルミート的な演算子 (エルミート演算子) で表されなければならないと結論される．

$\hat{A}$ がエルミート的であるための条件 (1.12) は，任意の二つの状態 ψ_1 と ψ_2 に対して

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int (\hat{A}\psi_1)^*\psi_2 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.13}$$

であるという条件と等価である．この条件を導くために，次の状態を考えよう．

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{1.14}$$

ここで，c_1 と c_2 は任意の複素数とする．式 (1.14) を式 (1.12) に代入すると

$$\sum_{m,n=1}^{2} c_m^* c_n \left[\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} - \int (\hat{A}\psi_m)^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \right] = 0$$

となるが，この式が任意の c_1 と c_2 に対して成り立たなければならないことから式 (1.13) が導かれる．この結果を導くにあたって

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 \tag{1.15}$$

と仮定した．この性質をもつ演算子を**線形演算子** (linear operator) とよぶ．式 (1.8) によって導入される演算子は明らかにこの性質をもっている．一つの例外 (本書ではそれを考察しない) を除いて，量子力学に登場するすべての演算子は線形である*.

さて次に，オブザーバブル A を測定した結果が一意的になるような状態 ψ がはたして存在しうるか，ということを考えよう．つまり，A を測定した結果，いつでも同じ値が得られるような状態が存在するだろうか？ 同じ測定を何度も行うと，一般に，得られる値は散らばり，その平均値が $\langle \hat{A} \rangle$ になる．その散らばり具合の目安として，

$$(\Delta A)^2 = \int \psi^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \psi \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.16}$$

で定義される標準偏差 ΔA (デルタエー) を用いよう．状態 ψ において A のとる値が一意的であるということは，$\Delta A = 0$ を意味する．エルミート演算子 $\hat{A}$ に対しては式 (1.12) が成り立ち，また $\langle \hat{A} \rangle$ は実数なので，表式 (1.16) は次のように書き直すことができる．

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \int \psi^* (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) \psi \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\ &= \int [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)\psi]^* [(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)\psi] \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\ &= \int |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)\psi|^2 \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{1.17}$$

このことから，$\Delta A = 0$ となるのは，ある数 a に対して

$$\hat{A}\psi = a\psi \tag{1.18}$$

となるときであり，またそのときに限ってであることがわかる．ここで，

$$\langle \hat{A} \rangle = a$$

* (訳注) 例外は時間反転演算子である．この演算子は反線形 (antilinear) とよばれる性質をもつ．これに関する説明は Sakurai, section 4.4 に与えられている．

である．

式 (1.18) は重要な式である．これは，演算子 $\hat{A}$ を状態 ψ に演算した結果が，単に ψ に数 a を掛けたものになるということを意味する．式 (1.18) が成り立つような状態 ψ を $\hat{A}$ の**固有状態** (eigenstate) または**固有関数** (eigenfunction) といい，a をそれに対応する**固有値** (eigenvalue) という．式 (1.18) は固有値方程式の名で知られている．

式 (1.17) と式 (1.18) から，次のきわめて重要な結論にたどり着く．系がエルミート演算子 $\hat{A}$ の固有状態 ψ にあるとき，オブザーバブル A を測定すると，その結果得られる値は必ず対応する固有値 a となる．つまり $\Delta A = 0$ なのである．逆に，状態 ψ にある系に対して A を測定した結果が一意的に a であるならば (すなわち，この状態に対して $\Delta A = 0$ であるならば)，ψ は $\hat{A}$ の固有状態であり，a が対応する固有値である．

以上の結果から，読者も当然お気づきだろうが，固有関数と固有値は量子力学において中心的な役割を果たすことがわかる．具体的な固有値問題を解くことは 2 章以降で行う．ここでは，いくつかの一般的な性質について議論しておこう．

まず第一に，エルミート演算子の固有値は実数である．なぜなら，もし $\hat{A}$ がエルミート的なら，$\langle \hat{A} \rangle$ は任意の状態に対して実数である．特に，固有値 a をもつ固有状態について考えると $\langle \hat{A} \rangle = a$ であるので a は実数である．

次に，ψ_1 と ψ_2 がともにエルミート演算子 $\hat{A}$ の固有関数であり，異なる固有値 a_1 と a_2 に属している，すなわち

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \qquad (n = 1, 2; \quad a_1 \neq a_2) \tag{1.19}$$

であるとする．そのとき，

$$\int \psi_1^* \psi_2 \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0$$

が成り立つ．

この結果を証明するために，式 (1.19) に前から ψ_m^* を掛けて積分すると，

$$\int \psi_m^* \hat{A}\psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = a_n \int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.20}$$

となる．この式の複素共役をとり，a_n が実数であるということを用い，さらに m と n のラベルを入れ換えると

$$\int \psi_n (\hat{A}\psi_m)^* \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = a_m \int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

が得られる．この式の左辺にエルミート性の条件 (1.13) を適用すると，

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = a_m \int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.21}$$

と書き換えることができる．最後に，式 (1.20) から 式 (1.21) を引くと

$$(a_m - a_n) \int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{1.22}$$

が得られる．これから

$$\int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \qquad (a_m \neq a_n \text{ のとき}) \tag{1.23}$$

が得られる．

式 (1.23) を**直交関係** (orthogonality relation) とよび，このような関係式を満たす二つの状態は**直交する** (orthogonal) という．それに対応して，式 (1.23) の積分は状態 ψ_m と状態 ψ_n の**スカラー積** (scalar product) とよばれる．これは通常のベクトル解析のときと似ている．その場合も，二つのベクトル $\boldsymbol{u}_1$ と $\boldsymbol{u}_2$ が直交するのは，そのスカラー積が 0 になるとき，すなわち，

$$\boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2 = 0 \tag{1.24}$$

のときである．

これから用いようとするもっと込み入った数学をよりわかりやすくするために，ベクトル解析からこうした幾何学的な概念を拝借してくることはとても有効である．ちょうど $\boldsymbol{u}_1$ や $\boldsymbol{u}_2$ が通常の空間のベクトルであるのと同様に，ψ_1 や ψ_2 は関数空間のベクトルと見なすことができる．こういう類比が可能であり，また有効でもあるのは，通常のベクトルの場合にも線形重ね合せの原理が適用できるからである．式 (1.3) の類比は，二つのベクトル $\boldsymbol{u}_1$ と $\boldsymbol{u}_2$ から新しいベクトル

$$\boldsymbol{u} = c_1 \boldsymbol{u}_1 + c_2 \boldsymbol{u}_2 \tag{1.25}$$

をつくれることである．ここで係数 c_1 と c_2 は実数であるが，それは，通常のベクトル解析では実数の量のみを扱うからである．一方，以下で扱うのは，本質的に複素数の量である．このような相違や，後で出てくる別の相違点があるものの，この両者の状況の間には多くの対応関係が成り立つ．そこで，量子力学の数学をよりわかりやすくするために，ベクトル解析の幾何学的な表現をしばしば用いることにしよう．

さて，エルミート演算子 $\hat{A}$ の同じ固有値 a に，1 個より多くの固有関数が対応することがある．もし，ϕ_1 と ϕ_2 が同じ固有値 a に属する二つの固有関数だとする

と，それらの任意の線形結合

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \tag{1.26}$$

も，やはり同じ固有値に属する固有値である (ϕ はファイと読む)．もし，ちょうど s 個の線形独立な固有関数 $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_s$ が同じ固有値 a に属するとき，固有値 a は s 重に (s-fold) **縮退している** (degenerate) とよばれる*．この固有値に属する他のどんな固有関数 ψ も，線形結合

$$\psi = \sum_{n=1}^{s} c_n\phi_n \tag{1.28}$$

で表すことができる．式 (1.22) において $a_1 = a_2$ とおいてみるとわかるように，二つの縮退した固有関数 は，必ずしも直交するとは限らない．しかし，線形独立な固有関数 の組 $\phi_1, \ldots, \phi_2$ から，相互に直交する s 個の線形結合 $\psi_1, \ldots, \psi_s$ をつくることができる (問題 1.4 参照)．さらに，固有関数はいつでも規格化することができる．というのは，もし ψ が $\hat{A}\psi = a\psi$ を満たすなら，(定数)$\times\psi$ も同じ式を満たすからである．以上の結果を組み合わせると次のような結論が導ける．エルミート演算子の固有関数の組を，その**すべて**が規格化され相互に直交するように選ぶことが，いつでもできる．すなわち，条件

$$\int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \delta_{mn} \tag{1.29}$$

を満たすようにできるのである．ここで，クロネッカーのデルタ (Kronecker delta) は次のように定義されている．

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases} \tag{1.30}$$

式 (1.29) は**正規直交関係** (orthonormality relation) として知られており，この関係を満たす 二つの状態は**正規直交**である (orthonormal) といわれる．

エルミート演算子の固有関数についての以上の議論では，異なる固有関数がどれだけ存在するかについては何も言及しなかった．エルミート演算子 $\hat{A}$ の最も重要な性質は，その線形独立な固有関数 $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \ldots$(これらは正規直交であるとす

---

* 関数の組 $\phi_1(\boldsymbol{r}), \phi_2(\boldsymbol{r}), \ldots, \phi_s(\boldsymbol{r})$ が線形独立であるとは，

$$\text{すべての } \boldsymbol{r} \text{ の値に対して} \quad \sum_{n=1}^{s} c_n\phi_n(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{1.27}$$

が満たされれば，必ず $c_1 = c_2 = \cdots = c_s = 0$ となることである．

る) の全体が**完全系** (complete set) または完備系をなすということである．その意味は，A をあるオブザーバブルとすると，**任意の**状態 ψ がエルミート演算子 $\hat{A}$ の固有関数によって展開可能，すなわち

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{1.31}$$

と書けることである．この式に ψ_m^* を掛けて積分し，正規直交関係 (1.29) を用いると，この展開係数が得られる．すなわち，

$$c_m = \int \psi_m^* \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \tag{1.32}$$

ここで，固有値の全体

$$a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots \tag{1.33}$$

(ここで，a_n は ψ_n に対応する) は可算的 (countable) であるとした．すなわち，固有値の組が離散的な集合 (discrete set) をなすと仮定した．この集合を固有値のスペクトル (spectrum of eigenvalues) とよぶが，この場合は離散スペクトルということになる．後に連続スペクトルをもつ演算子にも出会う．その場合には固有値は連続的な区間の中のすべての値をとりうる．展開定理 (1.31), (1.32) の例として読者が必ずお目にかかるものは，周期関数のフーリエ級数展開である．そこでは，同じ周期をもつ規格化された三角関数の組が，正規直交関数の完全系をつくっている．展開定理 (1.31), (1.32) はかなり一般的に証明できるが，これは結構難しいので，ここではそれを前提として話を進める*．

エルミート演算子 $\hat{A}$ の固有関数に関する展開定理 (1.31), (1.32) から，対応するオブザーバブル A を測定した結果に対する確率分布を導くことができる．規格化された状態 ψ における A の期待値は

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \tag{1.34}$$

である．この中の ψ と ψ^* を式 (1.31) を用いて展開すると

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \tag{1.35}$$

が得られる．固有値方程式

$$\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n \tag{1.36}$$

* 著者は数学的な厳密さに関するあらゆる面で，たとえば，固有関数展開 (1.31) の無限級数の収束性などのような点に関して，きわめて鷹揚な態度をとることにした．啓発と参考のため，Gottfried, pp. 52–60, や Merzbacher, pp. 150–157 を参照されたい．

と正規直交関係 (1.29) を用いると

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = a_n \int \psi_m^* \psi_n \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = a_n \delta_{mn}$$

と書けるから，式 (1.35) は

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \tag{1.37}$$

に帰着する．

まず，すべての固有値 a_n が縮退していないとする．ここで固有状態 ψ_n にある系に対して A の測定を行うと，必ず a_n という値が得られることを思い出そう．平均値 $\langle \hat{A} \rangle$ の式 (1.37) から，

$$P(a_n) = |c_n|^2 = \left| \int \psi_n^* \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \right|^2 \tag{1.38}$$

という量は，状態 ψ にある系における A の測定値が a_n となる確率を表すという解釈が導かれる．さらに，規格化条件

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = 1 \tag{1.39}$$

は，展開 (1.31) と正規直交関係 (1.29) を用いると

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \tag{1.40}$$

の形に書き換わる．式 (1.38) を考慮すると，この最後の式は

$$\sum_n P(a_n) = 1 \tag{1.41}$$

とも書ける．この式から，A を測定したときに得られる値は固有値 $a_1, a_2, \ldots$ の**どれか**であると結論される．つまり，他の値 (たとえば a_1 と a_2 の間の値) は決して観測されることはない．この結論は系がどんな状態にあっても常に成り立つ．それはオブザーバブルの固有関数の組が完全系をなすという仮定からの帰結なのである．これは古典物理の観点からするとまったく予期できない結果である．古典物理では，オブザーバブルは常に連続的な範囲の値をとることができる．もちろん上の結論は，実験的な証拠によって確認されていて反駁の余地はない．原子物理からの例を二つあげよう．一つは原子の離散的なエネルギー準位で，これは線スペクトルをもたらす．もう一つは，角運動量が量子化されていることで，シュテルン–ゲルラッハの実験やゼーマン効果で証明されている．

固有値が縮退している場合に関しては，上の議論のうち若干の細部を修正するだ

けでよい．もし固有値 a が s 重に縮退しており，たとえば

$$a_{r+1} = a_{r+2} = \cdots = a_{r+s} = a \tag{1.42}$$

であったとしよう．そのとき，状態 ψ において値 a を観測する確率は

$$P(a) = \sum_{n=r+1}^{r+s} |c_n|^2 \tag{1.43}$$

となる．ここを変更するだけで，上述の結論はそのまま成立する．

さて次に，上で述べた測定の結果が何を意味するかの考察に移ろう．ある系においてオブザーバブル A の測定から a という値が得られたとする．A が a という値をもつと言い切るからには，A をただちに再測定しても同じ値 a が得られるはずである．2 番目の測定で「ただちに」と断ったのは，2 回の測定の間に A の値が変遷しないことを保証するためである．そういう変遷は，運動方程式にもとづく系の時間的な変化とか，別の測定など何らかの理由で系がかき乱されることでも生じうる．もし，A の 2 番目の測定の結果，確実に値 a が得られることを知っていれば，最初の測定のあと，系は $\hat{A}$ の固有値 a をもつ固有状態のうちのどれかにあったはずである．もし，$a = a_n$ が縮退のない固有値なら，最初の測定後の系の状態 ψ' は固有状態 ψ_n でなければならない．

$$\psi' = \psi_n \tag{1.44}$$

もし，a が s 重に縮退した固有値 (1.42) だとすると，最初の測定後の系の状態 ψ' は対応する固有状態 $\psi_{r+1}, \psi_{r+2}, \ldots, \psi_{r+s}$ の重ね合せになっているはずである．ここで，系が最初の測定以前には

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{1.45}$$

という状態であったなら，その測定後の系の波動関数は

$$\psi' \propto \sum_{n=r+1}^{r+s} c_n \psi_n \tag{1.46}$$

になるとしよう．すなわち，ψ' の全体の規格化は別として，状態 ψ と ψ' では，振幅 $c_{r+1}, \ldots, c_{r+s}$ が同一になるとする．この仮定の理由は，いくつかのオブザーバブルの同時測定を扱うときに明らかになる．

ここにきてやっかいな結果に到達することになる．系の波動関数は，最初の測定以前は式 (1.45) で与えられるが，測定以後は式 (1.44) または式 (1.46) で与えられる．測定の結果，波動関数は ψ から ψ' へと不連続に変化したことになる．これがい

わゆる**波動関数の崩壊** (collapse of the wave function) である．量子力学によれば，系の時間発展はシュレーディンガー方程式 (1.3 節で議論される) に支配されている．これは時間に関する 1 階の微分方程式であり，したがって波動関数は時間とともに連続的に変化する．波動関数のこの連続的な時間発展と観測が行われたときの突然の変化とを調和させることは難しい．測定は必然的に系と測定機器との間に相互作用を引き起こす．おそらくこの測定機器も量子力学の法則に従うはずだから,「系プラス測定機器」が合成系をなし，その全体が何らかの「大シュレーディンガー方程式」によって記述されることになる．この方程式は「系プラス測定機器」に対して連続的な時間発展を予測するだろう．それならば，この合成系の波動関数が，観測者が測定機器をのぞき込んだときに崩壊するのだろうか？ この問に肯定的に答えたとしても事態は好転しない．次には観測者の一部も合成系の中に含めて，その全体を何らかの波動関数によって記述せざるをえなくなる．(どこまでを含めたらいいのだろうか？ 網膜までだろうか，それとも脳の中まで踏み込むべきなのだろうか？) 測定がなされ，そのオブザーバブルに対して何らかの決まった値が見いだされたときには，波動関数は崩壊しているのである．種々の試みがこの困難を解決するために行われてきたが，どれも広く受け入れられるほど説得的とはいい難い．量子力学にとって奇妙なジレンマは，一方では，それが実験結果を予測するためのきちんとした処方箋を提供し，それによって理論と実験の間にすばらしい一致が得られているのに，他方では，この理論が内包するものの根底に理解しがたい部分が残っているという点である．

上の定式化から，どのようにして系の状態が決定されるか，あるいはさらに，系をある決まった状態に用意するにはどうしたらいいかがわかる．もし A を測定した結果，縮退のない固有値 a_n が得られたとすれば，測定直後の系の状態 ψ' は確実に $\psi' = \psi_n$ であることがわかる．もしその結果が縮退した固有値 a であるときは，ψ' は $\hat{A}$ のこの固有値に属する縮退した固有関数の重ね合せで与えられるということしか決まらない．この場合，ψ' の完全な決定には他のオブザーバブルをさらに測定しなくてはならない．その場合，どういうオブザーバブルを追加して測定するかを慎重に選んで，A の値に関する知識が抹消されないようにしなければいけない．この点に関しては，3 章で再び論じよう．

1.3　シュレーディンガー方程式

前節ではある瞬間の系の性質について考察した．次に系の時間発展を議論しよう．これにはいろいろなやり方が可能である．以下で採用する**シュレーディンガー描像**の (Schrödinger picture) とよばれる定式化では，系の波動関数は時間とともに変化する．そして孤立した系では，これだけが時間に依存する量である．すなわち，オブザーバブル (およびそれに対応する演算子) は時間に対するあらわな依存性をもたない．[孤立していない系では，オブザーバブル自身が時間に依存することがある．たとえば，振動する電場の中の荷電粒子に対しては，式 (1.9) のポテンシャルエネルギー項がそういう時間依存性 $V = V(\boldsymbol{r}, t)$ をもつことになる．] シュレーディンガー描像での時間発展は，系を記述するハミルトン演算子が H のとき，シュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{1.47}$$

によって与えられる．(これから先，演算子の山形アクセントは通常省略する．) ここでも 1 粒子の系に話を限定するが，そのような系では，$\psi = \psi(\boldsymbol{r}, t)$ である．シュレーディンガー方程式 (1.47) は系の量子力学的な運動方程式である．それは時間に関する 1 階の微分方程式であり，ある初期時刻 t_0 において系の状態 $\psi(t_0)$ が与えられたとき，後の時刻における状態 $\psi(t)$ を決定していく．式 (1.47) が積分できれば，その時間依存性が求まる．

規格化条件 (1.2) というのは，粒子は空間の中のどこかにあるはずだということを表しているのだから，常に成り立っている必要がある．すなわち，

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \psi^*(\boldsymbol{r}, t)\psi(\boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0 \tag{1.48}$$

が要求される．容易にわかるように，式 (1.48) はシュレーディンガー方程式からの帰結として示すことができる．式 (1.48) の左辺の微分を実行し，$\partial\psi/\partial t$ と $\partial\psi^*/\partial t$ をシュレーディンガー方程式を使って置き換えると

$$\frac{1}{-\mathrm{i}\hbar} \int [(H\psi)^*\psi - \psi^*(H\psi)]\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.49}$$

が得られる．この表式は，ハミルトニアン演算子がエルミート性の条件 (1.12) を満たすべきことから 0 になる．したがって式 (1.48) が出る．

さてここで，H があらわな時間依存性をもたない場合を考えよう．シュレーディンガー方程式の解として，次の形のものを探すことにする．

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\phi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{1.50}$$

この表式をシュレーディンガー方程式 (1.47) に代入すると，

$$H\psi(\boldsymbol{r},t)=E\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{1.51}$$

あるいはこれと等価な

$$H\phi(\boldsymbol{r})=E\phi(\boldsymbol{r}) \tag{1.52}$$

が得られる．

式 (1.52) から，式 (1.50) の形をしたシュレーディンガー方程式の解は，ハミルトニアン H の固有関数であり，その固有値が E だということがわかる．つまり，式 (1.50) の状態において，系はエネルギー E をもつ．式 (1.52) は**時間に依存しない** (time-independent) シュレーディンガー方程式 とよばれるが，それは，式 (1.47) の**時間に依存する** (time-dependent) シュレーディンガー方程式に対比させてのことである．この二つの方程式の性格はかなり異なっている．時間に依存する方程式 (1.47) の方は系の運動方程式であり，初期時刻の波動関数が与えられれば常に積分可能である．一方，時間に依存しない方程式 (1.52) は，系のハミルトニアン演算子 H に関する固有値問題になっており，前節で述べた固有値と固有関数に関する結論が当てはまる．特に，エネルギー固有値 $E_1, E_2, \ldots,$ は実数であり，対応する固有関数の組 $\phi_1(\boldsymbol{r}), \phi_2(\boldsymbol{r}), \ldots,$ は正規直交関数の完全系を形成する*．

エネルギーの固有状態は**定常状態** (stationary state) とよばれる．というのは，その状態では系の物理的な性質は時間的に一定だからである．たとえば，エネルギー固有状態

$$\psi_n(\boldsymbol{r},t)=\phi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_nt/\hbar} \tag{1.53}$$

---

* ここではエネルギー固有値は完全に離散的なスペクトルをもつと仮定している．実際には，一部は離散的であり一部は連続的であるような混合スペクトルにもしばしば出会う．たとえば，原子は離散的なエネルギー準位をもつが，それに加えて，十分に高い励起エネルギーでは原子はイオン化し，イオン化した電子は任意のエネルギーをもちうる．これらのイオン化した状態は連続的なエネルギースペクトルに対応する．形式上，連続スペクトルに対する理論は離散的なエネルギースペクトルに対するものときわめて類似している．おおざっぱにいうと，離散的な状態にわたる総和を，連続的な値にわたる積分に置き換えればよい．混合スペクトルの場合のかなりややこしい表式をここで書き下すことはしない．

において，確率分布 (1.1) は，時間に依存しない確率分布

$$P(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = |\phi_n(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.54}$$

になる．さらに一般に，状態 ψ_n にある系に対して，任意のオブザーバブル A の時刻 t における期待値は

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_t &= \int \psi_n^*(\boldsymbol{r},t)A\psi_n(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\\ &= \int \phi_n^*(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}E_nt/\hbar}A\phi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_nt/\hbar}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\\ &= \int \phi_n^*(\boldsymbol{r})A\phi_n(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{1.55}$$

で与えられる．もし演算子 A 自身が時間依存性をもたないならば，期待値 $\langle A\rangle_t$ は時間的に一定である．

エネルギー固有関数の組は正規直交完全系をなすので，系の任意の状態 $\phi(\boldsymbol{r})$ はエネルギー固有関数によって次のように展開できる．

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_n c_n\phi_n(\boldsymbol{r}) \tag{1.56a}$$

ここで

$$c_n = \int \phi_n^*(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.56b}$$

である．この結果を用いると，時間に依存するシュレーディンガー方程式 (1.47) を，任意の初期状態

$$\psi(\boldsymbol{r},t_0) = \phi(\boldsymbol{r}) \tag{1.57}$$

について解くことができる．まず，式 (1.53) の各固有関数はシュレーディンガー方程式 (1.47) の解であり，その時間依存性はわかっている．さらに，式 (1.47) は線形なので，解の線形重ね合せもまた解になる．これらを組み合わせると

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n c_n\phi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n(t-t_0)/\hbar} \tag{1.58}$$

は，確かに時間に依存するシュレーディンガー方程式 (1.47) の解であることがわかる．それは，式 (1.56) の $\phi(\boldsymbol{r})$ で定義される初期条件 $\psi(\boldsymbol{r},t_0)=\phi(\boldsymbol{r})$ から発展していく解になっている．

定常状態において，系は定まったエネルギー値をもっており，さらに，あらわな時間依存性をもたないようなオブザーバブル A の期待値は時間的に一定であった．これに対して，定常状態を重ね合わせた状態では，系のエネルギーは一般に定まった

値をもたず，$\langle A \rangle_t$ は通常，時間とともに変化する．一例として，2 状態の重ね合せ

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = c_1 \phi_1(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-iE_1 t/\hbar} + c_2 \phi_2(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{-iE_2 t/\hbar} \tag{1.59}$$

を考えよう．(ϕ_1 と ϕ_2 が正規直交で $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ ならば，ψ は規格化されている．) この状態において系のエネルギーを測定すると E_1 または E_2 のいずれかの値が得られるはずである．つまり，$|E_1 - E_2|$ は状態 (1.59) におけるエネルギーの不確かさと解釈できる．この状態において，$\langle A \rangle_t$ は次のように与えられる．

$$\langle A \rangle_t = |c_1|^2 A_{11} + |c_2|^2 A_{22} + c_1^* c_2 A_{12} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + c_2^* c_1 A_{21} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{1.60}$$

ここで，

$$\omega = (E_1 - E_2)/\hbar \tag{1.61}$$

および

$$A_{mn} = \int \phi_m^*(\boldsymbol{r}) A \phi_n(\boldsymbol{r}) \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1.62}$$

である．式 (1.13) からエルミート性の条件として $A_{21} = A_{12}^*$ が得られるが，これを用いると，式 (1.60) は

$$\langle A \rangle_t = |c_1|^2 A_{11} + |c_2|^2 A_{22} + 2\,\mathrm{Re}\,[c_1^* c_2 A_{12} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}] \tag{1.63}$$

と簡単になる．この期待値は時間とともに振動することがわかる．振動の極大値と極小値は

$$|c_1|^2 A_{11} + |c_2|^2 A_{22} \pm 2|c_1^* c_2 A_{12}|$$

で与えられ，周期は

$$T = \frac{2\pi}{|\omega|} = \frac{2\pi\hbar}{|E_1 - E_2|} \tag{1.64}$$

となる．この振動的なふるまいは定常でない状態の典型的なものである．周期 T は系の状態がどのくらいの速さで時間的に変化するかの目安になる．式 (1.59) の状態で，エネルギーの不確定 $|E_1 - E_2|$ が大きいほど系の性質の変化は急激になる．

1.4 多 粒 子 の 系

上で述べた定式化を多粒子に対して拡張することは容易である．N 粒子の系は波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, t)$ によって記述される．ここで，$\boldsymbol{r}_k$ は k とラベルづけられた粒子の位置座標である ($k = 1, 2, \cdots, N$)．

ここですべての粒子が異なっている (つまり区別可能である) と仮定しよう．同一の粒子 (たとえば，2 個の電子) の場合には，粒子のラベルづけの順序はどうであってもよいはずである．(たとえば，ヘリウム原子の 2 個の電子に 1 番，2 番と番号づけようが，逆順で 2 番と 1 番と番号づけようがどちらでもいい．) このことは，同一粒子系 (identical particles) の波動関数に対称性の制約を課すことになる．この点については 4.4 節でも述べる．

N 粒子系に対する量子力学の定式化とその解釈は，1 粒子系に対する場合とほとんど同じなので，ごく簡単に述べればよいだろう．状態 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)$ にある系に対して，

$$|\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\ldots\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \tag{1.65}$$

を次のような確率と解釈する．すなわち，時刻 t において，1 番目の粒子が位置 $\boldsymbol{r}_1$ 付近の体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1$ の中におり，2 番目の粒子が $\boldsymbol{r}_2$ 付近の体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2$ の中に，というようにすべての N 粒子が指定された体積要素の中にいる確率だと解釈する．この解釈により規格化条件

$$\int|\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\ldots\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N=1 \tag{1.66}$$

が課せられることになる．ここで積分は系の全配位空間にわたってとられる．規格化された状態 $\psi=\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)$ にある系に対して，演算子 A の時刻 t における期待値は

$$\langle A\rangle=\int\psi^*A\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\ldots\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \tag{1.67}$$

で与えられる．

オブザーバブルを表す演算子は，式 (1.5) と式 (1.8) の自然な一般化によって定義される．つまり，k 番目の粒子の位置座標と運動量に対して，

$$\hat{\boldsymbol{r}}_k=\boldsymbol{r}_k,\qquad\hat{\boldsymbol{p}}_k=-\mathrm{i}\hbar\nabla_k \tag{1.68}$$

であり，オブザーバブル $F(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ に対しては

$$\hat{F}=F(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,-\mathrm{i}\hbar\nabla_1,\ldots,-\mathrm{i}\hbar\nabla_N) \tag{1.69}$$

となる．したがって，古典的なハミルトニアン $H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_1,\ldots,\boldsymbol{p}_N)$ をもつ系に対して，シュレーディンガー方程式 (1.47) は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t)=H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,-\mathrm{i}\hbar\nabla_1,\ldots,-\mathrm{i}\hbar\nabla_N)\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t) \tag{1.70}$$

となる.

N 粒子の系に対する定式化自身は簡単ではあるものの，結果として得られる方程式を解くのは一般にきわめて困難である．例外は相互作用のない粒子系の場合である．相互作用のない 2 粒子系の場合，ハミルトニアンは

$$H = H_1 + H_2 \tag{1.71}$$

の形をしている．ここで，H_1 と H_2 は，それぞれ粒子 1 と 2 に対するハミルトン演算子である．たとえば，もし k $(=1,2)$ 番目の粒子の質量が m_k で，ポテンシャル $V_k(\boldsymbol{r}_k)$ の中で運動しているとすると，

$$H_k \equiv H_k(\boldsymbol{r}_k, -\mathrm{i}\hbar\nabla_k) = -\frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 + V_k(\boldsymbol{r}_k) \tag{1.72}$$

である．ハミルトニアン (1.71) の固有関数と固有値は，1 粒子ハミルトニアン H_1 と H_2 に対する固有関数と固有値を用いてただちに書き下すことができる．

$$H_1\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1) = E_m^{(1)}\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1) \qquad (m = 1, 2, \ldots) \tag{1.73a}$$

$$H_2\phi_m^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) = E_m^{(2)}\phi_m^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) \qquad (m = 1, 2, \ldots) \tag{1.73b}$$

であるとしよう．すなわち，$\phi_m^{(k)}$ と $E_m^{(k)}$ は，それぞれ k $(=1,2)$ 番目の粒子に対するハミルトニアン H_k の固有関数と固有値とする．式 (1.73) から，固有関数の任意の積 $\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2)$ に対して

$$\begin{aligned} H\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) &= (H_1 + H_2)\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) \\ &= [H_1\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)]\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) + \phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)[H_2\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2)] \\ &= (E_m^{(1)} + E_n^{(2)})\phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) \end{aligned}$$

となることがわかる．すなわち積の関数

$$\phi_{mn}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \phi_m^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\phi_n^{(2)}(\boldsymbol{r}_2) \tag{1.74}$$

はハミルトニアン $H = H_1 + H_2$ の固有関数になっており，その固有値は

$$E_{m,n} = E_m^{(1)} + E_n^{(2)} \tag{1.75}$$

である．式 (1.75) は，相互作用のない 2 粒子系に対して当然期待される結果である．すなわち，系のエネルギーは個々の粒子のエネルギーの和となっている．

以上を一般化して，相互作用のない N 粒子系の場合，つまりハミルトニアン

$$H = H_1 + H_2 + \cdots + H_N \tag{1.76}$$

をもつ系に対する結果がどうなるかは明白である．

現実には，ハミルトニアン (1.76) には，通常，粒子間の相互作用を表す諸項が付け加わる．これらの項があるために，シュレーディンガー方程式を実際に解くことは非常に難しくなり，近似的な方法やコンピューターによる方法を用いなければならなくなる．そのような状況では系の定性的な様相，たとえば，角運動量やその他の対称性に関する特性などを理解することが非常に有効になる．本書の後の方でこの両側面，つまり対称性と近似法についてしばしば考察する．

問　　題

1.1 水素原子の基底状態の規格化されたエネルギー固有関数は

$$\psi(r) = C\exp(-r/a_0)$$

で与えられる．ここで a_0 はボーア半径，C は定数である．この状態に対して次の諸量

(a) 定数 C,
(b) 電子が半径 a_0 の球の内部にある確率,
(c) 動径座標 r の最確値,
(d) r の期待値,
(e) 電子のポテンシャルエネルギーの期待値,
(f) r の標準偏差,
(g) 電子の運動量の x 成分の期待値,

を計算せよ．水素原子の第一励起状態の波動関数は

$$\phi(r) = A(1+\lambda r)\exp(-r/2a_0)$$

の形をしている．ここで，A と λ (ラムダ) は定数である．λ を求めよ．

$$\left(\text{有用な積分}\quad \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha r} r^n\,\mathrm{d}r = \frac{n!}{\alpha^{n+1}},\quad (n>-1)\right)$$

1.2 粒子の，$0 \le x \le L$ の範囲に制限された 1 次元の運動は，波動関数

$$\psi(x) = C\sin\frac{\pi x}{L}$$

で記述される．ここで，C は規格化定数である．粒子が次の範囲にある確率を求めよ．(i) $\frac{1}{2}L \le x \le L$, (ii) $\frac{1}{4}L \le x \le \frac{3}{4}L$.

1.3 (i) $\psi_0(\boldsymbol{r}) = zf(r)$ が規格化された波動関数とするとき，$\psi_1(\boldsymbol{r}) = C(x+\mathrm{i}y)f(r)$ と $\psi_{-1}(\boldsymbol{r}) = C(x-\mathrm{i}y)f(r)$ もまた 1 に規格化されるようにする定数 C を求めよ．
(ii) この波動関数 $\psi_m(\boldsymbol{r})$ $(m=1,0,-1)$ が角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{l}} = \hat{\boldsymbol{r}}\wedge\hat{\boldsymbol{p}}$ の z 成分 $\hat{l}_z$ の固有関数であることを示し，それぞれに対応する固有値 λ_m $(m=1,0,-1)$ を求めよ．

(iii) もし系が状態 $\phi(\boldsymbol{r}) = (z - \mathrm{i}x)f(r)/\sqrt{2}$ にあるとき，l_z を測定した結果が，それぞれ $\lambda_1, \lambda_0, \lambda_{-1}$ になる確率 $P(\lambda_m)$ $(m = 1, 0, -1)$ を計算せよ．状態 $\phi(\boldsymbol{r})$ にある系に対する l_z の測定結果がその他の値になる確率はどれだけか？

1.4 二つの線形独立な関数 $\phi_1(\boldsymbol{r})$ と $\phi_2(\boldsymbol{r})$ から線形結合

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = a\phi_1(\boldsymbol{r}), \qquad \psi_2(\boldsymbol{r}) = b\phi_1(\boldsymbol{r}) + c\phi_2(\boldsymbol{r})$$

をつくり，これらが正規直交，すなわち

$$\int \psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^2\boldsymbol{r} = \delta_{mn} \qquad (m, n = 1, 2)$$

になるようにせよ．

1.5 質量 m_1 と m_2 の相互作用をする 2 粒子に対するシュレーディンガー方程式は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}{\nabla_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}{\nabla_2}^2 + V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)\right]\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) \qquad (1.77)$$

である．この方程式は，質量中心および相対座標

$$\boldsymbol{R} = (m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2)/(m_1 + m_2), \qquad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$$

を導入して，$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) = \varPhi(\boldsymbol{R}, t)\phi(\boldsymbol{r}, t)$ と書くことにより変数分離できることを示せ．得られる方程式の解釈を与えよ．

1.6 シュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}, t)$$

を用いて，

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \rho(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int_V \nabla\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int_S \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} \qquad (1.78)$$

を示せ．ここで，

$$\rho(\boldsymbol{r}, t) = |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2, \quad \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \qquad (1.79)$$

V は任意の有限の体積で，その表面は S である (ρ はローと読む)．$\mathrm{d}\boldsymbol{S}$ はその表面要素ベクトルであり，その大きさは要素の面積，向きは要素の法線方向で外向きである．$\rho(\boldsymbol{r}, t)$, $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t)$, および式 (1.78) の解釈を与えよ．

2
簡 単 な 例

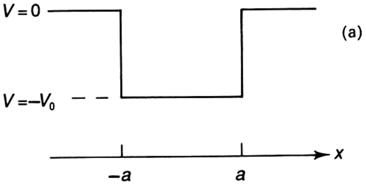
この章では1章の考え方と定式化を具体的な例を通して説明する．すなわち，量子力学によって，エネルギー準位が量子化されること，障壁の透過が可能になること，シュテルン–ゲルラッハの実験結果，などを説明しよう．これから議論する例によって紹介する多くの考え方は簡単ではあるが，現実の場面に関連した重要なものである．

2.1 1次元角井戸型ポテンシャル

まずはじめの例として，質量 m の粒子の1次元の運動を考えよう．この粒子が

$$V(x) = \begin{cases} -V_0(<0) & (|x| < a) \\ 0 & (|x| > a) \end{cases} \tag{2.1}$$

で定義される1次元角井戸型ポテンシャル (square-well potential) 中で行う運動を考える．このポテンシャルは 図 2.1a に示されるようなものである．この問題は1次元ではあるが，より現実的な3次元の問題がもつ量子力学の典型的な様相をいろいろと見せてくれる．$x = \pm a$ において角井戸型ポテンシャルに不連続 (段差) があることも，このポテンシャルがもつ不自然さの一つである．その結果として，粒子は $x = \pm a$ の位置で無限大の力 $F = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ を受けるが，このような無限大の力は自然界には存在しない．この角井戸型ポテンシャルは，図 2.1b に示すような，より現実的な滑らかに変化する短距離ポテンシャルの極限の場合だと見なすことができる．このポテンシャルは，急峻な，しかし無限には急峻でない壁と丸みを帯びた角をもっており，粒子に働く力 $F = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ は常に有限で，井戸の中心に向かっている．すなわち，われわれは引力的なポテンシャルを扱っていることになる．



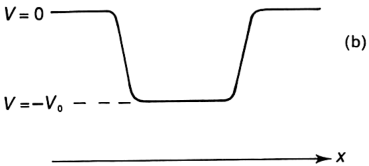


図 2.1 (a) 1次元角井戸型ポテンシャル (2.1), (b) より現実的な短距離ポテンシャル $V(x)$

古典力学では，次の2通りの場合を区別する．$E<0$ であるような場合，粒子は内部領域 $|x|<a$ に閉じ込められている．というのは，外部領域 $|x|>a$ ではその運動エネルギー $(-|E|)$ が負になってしまうからである．したがって $E<0$ のとき，粒子は外部領域に入り込むことができない．つまり，粒子は井戸の中に局在していることになり，われわれは粒子の束縛状態を扱っていることになる．$E>0$ の場合にはそういう制限は何もない．粒子は外部領域にも内部領域にも存在しうる．量子力学においても，状況はよく似たものだということが以下でわかる．ただし，量子力学に特有な手の込んだ変更が伴う．

この節では負のエネルギーの場合 $E<0$ について考察しよう．

1次元において，時間に依存しないシュレーディンガー方程式は次のように与えられる [式 (1.9), (1.52) を参照].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\phi(x)=E\phi(x) \tag{2.2}$$

ポテンシャル (2.1) に対しては，この方程式は三つの領域で異なった形となる．すなわち，

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}-\kappa^2\phi=0 \qquad (x<-a \quad \text{または} \quad x>a \quad \text{に対して}) \tag{2.3a}$$

および

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+q^2\phi=0, \qquad (|x|<a \quad \text{に対して}) \tag{2.3b}$$

ここで，実数のパラメター κ (カッパ) と q は次のように定義されている．

$$\kappa=+\left[\frac{2m}{\hbar^2}|E|\right]^{1/2}, \quad q=+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-|E|)\right]^{1/2} \tag{2.4}$$

式 (2.3a) の一般解は二つの**実指数**関数 (real exponential function)

$$e^{\kappa x}, \quad e^{-\kappa x} \qquad (|x|>a) \tag{2.5a}$$

の線形重ね合わせとなるのに対して，式 (2.3b) の一般解は二つの**振動的**な項 (oscilatory terms)

$$\cos qx, \quad \sin qx \qquad (|x|<a) \tag{2.5b}$$

の重ね合せとなる．2 種類の解 (2.5a)，(2.5b) の性格の違いはたいへん重要であり，また一般的である．もし，一般のポテンシャル $V(x)$ に対して局所的波数 $k(x)$ を

$$k(x)=\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\left[E-V(x)\right]\right\}^{1/2} \tag{2.6}$$

で定義すると，シュレーディンガー方程式 (2.2) は

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}+[k(x)]^2\phi=0 \tag{2.7}$$

と書ける．$k(x)$ が実数 [すなわち $E>V(x)$] であるような領域において，この方程式の解は振動的であり，$k(x)$ が虚数 [すなわち $E<V(x)$] となるような領域において非振動的である．

シュレーディンガー方程式 (2.3a) の解を外部領域で考えよう．$x>a$ に対して，一般解は

$$\phi=Ce^{-\kappa x}+C'e^{\kappa x} \qquad (x>a)$$

で与えられる．ここで C と C' は積分定数である．この波動関数に対して，粒子を x に見いだす確率密度 $|\phi(x)|^2$ は，もし $C'\neq 0$ なら，$x\to\infty$ とともに無限に増大してしまい，明らかに意味をなさない．そこで $C'=0$ と置く必要がある．そうすれば，波動関数は

$$\phi=Ce^{-\kappa x} \qquad (x>a) \tag{2.8a}$$

となって，意味のある確率解釈が可能になる．同じ議論を $x<-a$ の外部領域に適用すると，その領域における波動関数として

$$\phi=Ae^{\kappa x} \qquad (x<-a) \tag{2.8b}$$

が得られる．ここで A はもう一つの積分定数である．

波動関数 (2.8) に対して，確率密度 $|\phi(x)|^2$ は $x \to \pm\infty$ とともに 0 に近づく．言い換えると，これらの波動関数は粒子が局在した状態を表しており，われわれは束縛状態を扱っていることになる．以上では，角井戸型ポテンシャルに対するシュレーディンガー方程式の具体的な解 (2.5) から出発した．この議論を一般化して，波動関数 $\phi(x)$ が束縛状態を表すための一般的な境界条件 として

$$\phi(x) \to 0 \qquad (x \to \pm\infty \text{ のとき}) \tag{2.9}$$

という条件を課すことにする．ポテンシャル $V(x)$ に対するシュレーディンガー方程式 (2.2) を，境界条件 (2.9) のもとで解けば，そのポテンシャルに対する束縛状態が得られる．

波動関数 (2.8a)，(2.8b) は，外部領域においてもゼロでない確率密度

$$|\phi(x)|^2 = \text{定数} \times \mathrm{e}^{-2\kappa|x|} \qquad (|x| > a) \tag{2.10}$$

をもたらす．これはたいへん驚くべき結果である．量子力学によると，粒子は古典的には禁じられている領域にまで侵入可能なのである！ 確率密度 (2.10) は，κ の増加とともに，あるいは，式 (2.4) を通じて $|E|$ の増大とともに，より急激に減衰するようになる．粒子の結合エネルギー $|E|$ が大きいほど，粒子はより強固に井戸内に束縛され，外部の禁止領域に侵入する度合いは予想通り弱まっていく．もうお気づきかもしれないが，古典的な運動エネルギーが負のため古典的には到達不可能な領域を粒子が潜り抜けることを可能にするからくりがここにあるのである．この障壁透過の説明は次節で改めて行うことにする．

内部領域 $|x| < a$ において，シュレーディンガー方程式 (2.3b) は一般解

$$\phi = B \sin qx + B' \cos qx \qquad (|x| < a) \tag{2.8c}$$

をもつ．ここで，B と B' はもう二つの積分定数である．

式 (2.8a)–(2.8c) の波動関数に現れる四つの定数，A, B, B', C は，これらの波動関数が三つの領域の境界 $x = \pm a$ でうまく整合するという条件，および波動関数の規格化の条件によって決定される．この**整合問題** (matching problem) は，滑らかなポテンシャルなら起こらなかったはずで，角井戸型ポテンシャルの $x = \pm a$ における不連続性のために生じたものである．同じような整合問題は，不連続性が現れる他の状況でも起こる．たとえば，静電気の問題で比誘電率の異なる物質を含む場合とか，光の伝播で屈折率の異なる物質を含む場合などでは，電磁場を 2 種類の媒質

の境界でうまく整合しなければならない．以下では，波動関数の確率解釈が意味をなすために，波動関数 $\phi(x)$ は有限であるといつも仮定することにする．シュレーディンガー方程式 (2.2) により，$V(x)$ が有限の段差をもつ点 x で，$\mathrm{d}^2\phi/\mathrm{d}x^2$ は (不連続だけれども) 有限であることがわかる．シュレーディンガー方程式をこの段差の前後で積分することにより，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ および ϕ が連続になることが示せる．たとえば，$x=a$ における角井戸型ポテンシャルの段差を考えてみよう．$\mathrm{d}^2\phi/\mathrm{d}x^2$ はこの点で有限なので，$\varepsilon \to 0$ の極限で

$$\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)_{a+\varepsilon} - \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\right)_{a-\varepsilon} = \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x \to 0$$

となる．すなわち，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ は $x=a$ で連続である．同様に，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ の連続性から ϕ 自身の連続性が導かれる．これと同様の議論を，角井戸型ポテンシャルの $x=-a$ における段差や，より一般の不連続性に対しても適用できる．したがって，一般的な整合条件として次のことがいえる．$V(x)$ が有限の段差をもつ点 x において

$$\phi(x) \quad \text{および} \quad \mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x \quad \text{は連続} \tag{2.11a}$$

である．

以上の結果を 3 次元に拡張することは容易である．もし $V(\boldsymbol{r})$ が面 S のところで有限の段差をもっているとき，$\phi(\boldsymbol{r})$ および $\partial\phi(\boldsymbol{r})/\partial n$ つまり面の法線 n に沿った微分は S 上のすべての点 P で連続である．P における S の接平面方向への ϕ の微分は連続のため [この方向に対して $V(\boldsymbol{r})$ は連続なので]，一般的な整合条件を次のように表現できる．面 S の任意の点において

$$\phi(\boldsymbol{r}) \quad \text{および} \quad \text{勾配 } \nabla\phi(\boldsymbol{r}) \quad \text{は連続} \tag{2.11b}$$

である．

整合条件 (2.11a) を，$x=\pm a$ で波動関数 (2.8) に対して適用して，以下の四つの条件が得られる．

$$C\mathrm{e}^{-\kappa a} = B\sin qa + B'\cos qa \tag{2.12a}$$

$$-\kappa C\mathrm{e}^{-\kappa a} = qB\cos qa - qB'\sin qa \tag{2.12b}$$

$$A\mathrm{e}^{-\kappa a} = -B\sin qa + B'\cos qa \tag{2.12c}$$

$$\kappa A\mathrm{e}^{-\kappa a} = qB\cos qa + qB'\sin qa \tag{2.12d}$$

これらは 四つの未知数 A, B, B', C に関する 四つの線形の**同次方程式**をなす．一般にこの連立方程式には，自明な解 $A=B=B'=C=0$ だけが存在する．自明

でない解が存在するためには，連立方程式は適合性条件を満たさなければならない．この条件を直接導くことは容易にできる．式 (2.12a) を式 (2.12c) で割ると

$$\frac{C}{A} = \frac{tB + B'}{-tB + B'} \tag{2.13a}$$

が得られる．ここで

$$t = \sin qa / \cos qa \tag{2.14}$$

と略記した．同様に，式 (2.12b) と式 (2.12d) から

$$\frac{C}{A} = \frac{tB' - B}{tB' + B} \quad \text{(2.13a)}$$

が得られる．式 (2.13a) と式 (2.13b) を等しいとおいて，適合性条件

$$(tB + B')(tB' + B) = (tB' - B)(-tB + B')$$

が得られる．これを整理すると

$$(t^2 + 1)BB' = 0$$

となる．

この方程式には二つの解がある．それは，$B = 0$ と $B' = 0$ であり，これらの値のときにのみ，連立方程式 (2.12) は自明でない解をもちうる．したがって，2 種類の解が存在することになる．

(i) $B' = 0$ のとき，式 (2.13a) より $C = -A$ が得られ，波動関数 (2.8) は結局

$$\left.\begin{array}{c} \phi(x) = B\sin qx \qquad (|x| < a) \\ \phi(x) = -C\mathrm{e}^{\kappa x} \quad (x < -a), \qquad \phi(x) = C\mathrm{e}^{-\kappa x} \quad (x > a) \end{array}\right\} \tag{2.15a}$$

となる．この $\phi(x)$ は奇関数

$$\phi(-x) = -\phi(x) \tag{2.16a}$$

なので，これらは**奇の解**ということになる．

(ii) $B = 0$ のとき，式 (2.13a) より $C = A$ が得られ，波動関数 (2.8) は

$$\left.\begin{array}{c} \phi(x) = B'\cos qx \qquad (|x| < a) \\ \phi(x) = C\mathrm{e}^{\kappa x} \quad (x < -a), \qquad \phi(x) = C\mathrm{e}^{-\kappa x} \quad (x > a) \end{array}\right\} \tag{2.15b}$$

となる．この $\phi(x)$ が偶関数

$$\phi(-x) = +\phi(x) \tag{2.16b}$$

なので，これらは**偶の解**である*．

* この奇の解と偶の解の分離は，角井戸型ポテンシャル自身が偶関数 $V(-x) = V(x)$ であることによる．この非常に重要な対称性の問題は 4 章で論じる．

これらの解は，$x = \pm a$ における整合条件 (2.11a) を満足しなければならない．式 (2.12) に，あるいは直接式 (2.15a) に適用すると，整合条件 (2.11a) は奇の解に対して

$$Ce^{-\kappa a} = B\sin qa \tag{2.18a}$$

$$-\kappa Ce^{-\kappa a} = qB\cos qa \tag{2.18b}$$

となる．この両条件を満たすために，係数の比 C/B に加えてエネルギー E も未知数として扱う必要がある．2 式の比をとることによって，整合条件は

$$\tan qa = -q/\kappa \tag{2.18a}$$

となる．もしこの式が成り立てば，式 (2.17a) と式 (2.17b) は同じ係数の比 C/B の値を与える．個々の振幅 C と B は，これに加えて波動関数の規格化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 \mathrm{d}x = 1$$

を与えることによって決まる．

式 (2.18a) によって，整合条件が満たされるようなエネルギー E の値が決定される．[式 (2.4) で q と κ は E を用いて定義されていたことを思い出してほしい．] 式 (2.18a) の解が，角井戸型ポテンシャル中の粒子の束縛状態のエネルギー固有値となるのである．式 (2.15a) はそれに対応するエネルギー固有関数である．

エネルギー固有値を得るために，無次元のパラメター

$$\xi = qa, \qquad \eta = \kappa a \tag{2.19}$$

を導入しよう．(ξ, η は，それぞれグザイ，イータと読む．) 式 (2.4) から，これらは

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2 \tag{2.20}$$

のように関係づけられているので，式 (2.18a) は

$$\tan\xi = -\frac{\xi}{\eta} = -\xi\left(\frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2 - \xi^2\right)^{-1/2}$$

となる．この方程式を解くのに最近ではコンピューターがよく用いられる．だが，図式解法を用いるとより深い理解が得られよう．図 2.2 には，パラメター $2mV_0a^2/\hbar^2$ のある値に対して，二つの曲線

$$y = \tan\xi, \qquad y = -\xi\left(\frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2 - \xi^2\right)^{-1/2} \tag{2.21}$$

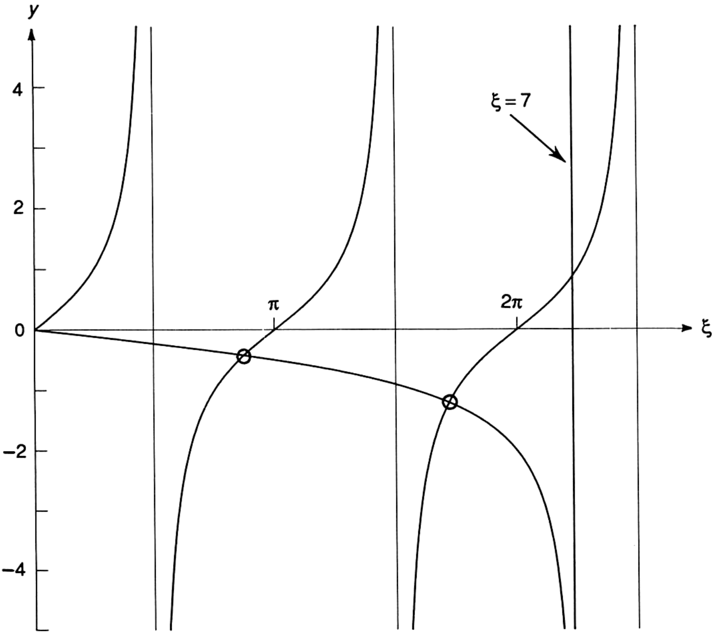


図 2.2 曲線 $y = \tan\xi$ と $y = -\xi(2mV_0a^2/\hbar^2 - \xi^2)^{-1/2}$ ($\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2} = 7$ のとき). 丸で囲んだ交点は奇の束縛状態に対応する. この$\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2}$ の値に対して交点は二つできる.

を表示している. 二つの曲線の交点が, この $2mV_0a^2/\hbar^2$ の値に対するエネルギー固有値を与える. 図から

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2\right)^{1/2} < \frac{\pi}{2} \tag{2.22a}$$

に対しては奇の束縛状態が存在しないこと, また

$$\frac{\pi}{2} < \left(\frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2\right)^{1/2} < \frac{3\pi}{2} \tag{2.22b}$$

に対しては 1 個の奇の束縛状態が存在すること, などなど, がわかる.

以上の結果を理解するのに, 範囲が a の角井戸型ポテンシャルを考え, その深さを $V_0 = 0$ から徐々に増していくことを考えるとよい. はじめ, ポテンシャルは, 奇

の束縛状態を形成できるほど強い引力をもたない．$V_0a^2 = \hbar^2\pi^2/8m$ において，ポテンシャルは**ちょうど** 1 個の奇の束縛状態を形成できるだけの強さになる．V_0 をさらに大きくすると，結合エネルギー $|E|$ は増大する．すなわち粒子はより強く束縛されるようになる．$V_0a^2 = 9\hbar^2\pi^2/8m$ に至ると，井戸は 二つの奇の束縛状態を形成することがちょうど可能になる．などなど．

角井戸型ポテンシャルに対して，量子力学の驚くべき帰結の一つを上で検証したことになる．束縛状態は，エネルギーのある決まった値に対してのみ形成される．つまり，**束縛状態のエネルギー** E **は量子化 される．**

エネルギーの値が離散的な集合に制限されることになったのは，もとをただすと境界条件 (2.9) に行き着く．このことを奇の解に対して示すために，式 (2.15a) をシュレーディンガー方程式 (2.3) のより一般的な解

$$\left.\begin{aligned}\phi(x) &= B\sin qa & (|x| < a)\\ \phi(x) &= -C\mathrm{e}^{\kappa x} - C'\mathrm{e}^{-\kappa x} & (x < -a)\\ \phi(x) &= C\mathrm{e}^{-\kappa x} + C'\mathrm{e}^{\kappa x} & (x > a)\end{aligned}\right\}$$

に置き換えてみよう．E の任意の負の値と任意の定数 B に対して，$x = \pm a$ における整合条件を満たすことが可能である．なぜなら，今度はこの条件は，C/B と C'/B に対する 二つの線形**非同次方程式**を与え，これらは常に解をもつからである．ただ，一般には $C' \neq 0$ であり，したがって，波動関数は $x \to \pm\infty$ で無限大になってしまう．いくつかの特定の E の値 (エネルギー固有値) に対してのみ C' は 0 になり，$x \to \pm\infty$ で $\phi(x) \to 0$ となる．同様の議論を，より一般のポテンシャル $V(x)$ に対しても適用できる．

同様の結果が偶の束縛状態の解 (2.15b) に対しても成り立つ．エネルギー固有値は，この場合

$$\tan qa = \kappa/q \tag{2.18b}$$

の解であり，再びエネルギーの量子化と有限個の束縛状態とが得られる．証明は読者への宿題にしよう (問題 2.3 参照)．

偶と奇の解に対する結果を総合することにより，図 2.3 に最初の三つのエネルギー固有関数を，エネルギーの増加する順序 $E_0 < E_1 < \cdots$ に従って示した．(ポテンシャル井戸は，少なくとも三つの束縛状態を収容できる程度には強い引力をもつと仮定している．) $\phi_n(x)$ はエネルギー固有値 E_n に属する固有関数である．n が偶 (奇) の値をもつ状態は偶 (奇) の解である．図から基底状態 ($n = 0$) は節を 1 個もも

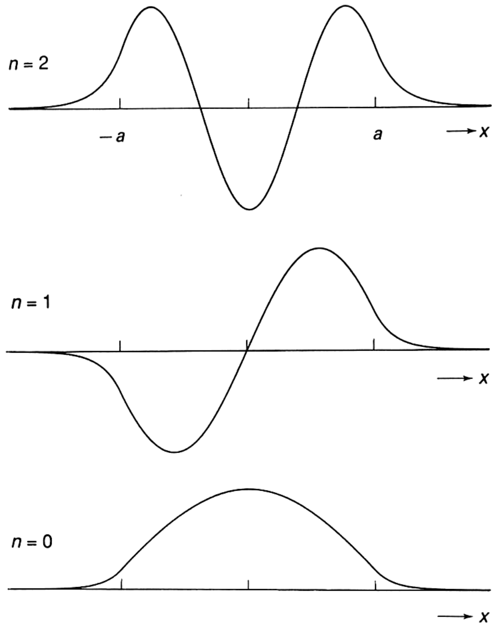


図 2.3 角井戸型ポテンシャルの最初の三つのエネルギー固有関数 $\phi_n(x)$ (波動関数は規格化されていない．)

たず，第1励起状態 $(n=1)$ は節を1個もち，...，というように，すべての固有状態において同様の結果，すなわち，第 n 励起状態 $\phi_n(x)$ は n 個の節をもつ，が成り立つ．(節の数を数えるにさいして，端点 $x=\pm\infty$ は固有関数がゼロになる点ではあるが，除外した．すなわち，以下では節点とは**内部の**節点のみを意味することにする．) この結果は1次元の固有値問題の一般的な性質であることを示すことができる．エネルギー固有値を，上でしたように，単調増加するように1列に並べたとき，n 番目の固有関数 $\phi_{n-1}(x)$ は $(n-1)$ 個の節をもつ．後の便宜のため，このことを節定理 (node theorem) とよぶことにする．

最後に，角井戸が無限に深くなった $V_0 \to \infty$ の極限を考えてみよう．このポテ

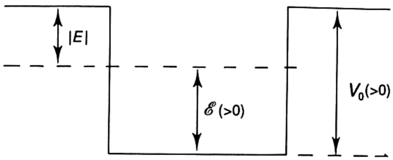


図 2.4　束縛状態エネルギー．(i) 井戸の底から測った $\mathcal{E}(> /)$，(ii) 井戸の上端から測った $E(<0)$．

ンシャルは，**無限角井戸** (infinite square well) として知られている．今度はエネルギーを，これまでしてきたような井戸の上端からではなく，底から測るのが便利である．$\mathcal{E}(>0)$ によって，束縛状態のエネルギーを井戸の底から測ったものを表すことにし，$E(<0)$ によって，これまで通り，同じエネルギーを井戸の上端から測ったものを表すことにする．つまり，図 2.4 に示すように，

$$\mathcal{E} = V_0 - |E| = V_0 + E$$

であり，κ と q に対する式 (2.4) は

$$\kappa = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - \mathcal{E})\right]^{1/2}, \qquad q = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\mathcal{E}\right)^{1/2} \tag{2.23}$$

となる．したがって，$V_0 \to \infty$ とともに $\kappa \to \infty$ となり，式 (2.10) からわかるように，エネルギー固有関数 $\phi(x)$ は外部領域 $|x| > a$ において 0 になる．式 (2.17a) より，$\kappa \to \infty$ の極限で

$$\sin qa = 0 \qquad (\text{奇の解に対して})$$

が出てくる．同様にして，偶の解 (2.15b) の $x = a$ における連続性から，$\kappa \to \infty$ の極限で

$$\cos qa = 0 \qquad (\text{偶の解に対して})$$

が得られる．したがって，固有関数は常に境界条件

$$\phi(-a) = \phi(a) = 0 \tag{2.24}$$

を満たす*．

---

* $V(x)$ に無限の段差がある点において，整合条件 (2.11a) は修正される．上の議論から波動関数は依然として連続であることがわかる．しかし，$\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ の連続性を導いた以前の議論はもはや成り立たない．$x = \pm a$ において $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ が不連続になることがわかる．

われわれの固有値問題はシュレーディンガー方程式 (2.3) と境界条件 (2.24) に帰着した．これはちょうど固定端をもつ長さが $2a$ の弦の振動の問題にほかならない．この規格化された固有関数は基音と倍音モードに相当する．

$$\left.\begin{aligned}\phi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}}\cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) \qquad (n=1,3,\ldots)\\ \phi_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right) \qquad (n=2,4,\ldots)\end{aligned}\right\} \tag{2.25}$$

対応するエネルギー固有値は，式 (2.23) より

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 \qquad (n=1,2,\ldots) \tag{2.26}$$

となる．固有関数 (2.25) は正規直交性

$$\int_{-a}^{a}\phi_m(x)\phi_n(x)\,\mathrm{d}x = \delta_{mn}$$

を有し，完全系をなす．すなわち，この固有関数よる展開はフーリエ級数展開にほかならない．n 番目の固有関数 $\phi_n(x)$ は $(n-1)$ 個の内部節点をもち，これは，節定理とつじつまが合っている．

無限角井戸型ポテンシャル中の粒子は，必然的に領域 $|x|<a$ に束縛される．これは，固くて侵入不可能な壁に挟まれた 1 次元の箱の中の粒子を扱っていることになる．このような粒子は束縛状態のみをもち，それは離散的な無限集合をなしている．これと対照的に，有限の深さの井戸では，有限個の束縛状態のみが存在する．この場合には，さらにそれに加えて非束縛状態の連続体がある．これに関しては次の節で扱うことにする．

2.2 ポテンシャル障壁

さてここで 1 次元角型ポテンシャル障壁をしらべることにしよう．これは，

$$V(x) = \begin{cases} V_0(>0) & (|x|<a)\\ 0 & (|x|>a)\end{cases} \tag{2.27}$$

というポテンシャルであり，図 2.5 に表示されている．この純粋に斥力的なポテンシャル (repulsive potential) は，決して束縛状態を保持できない．前節の束縛状態の問題とはかなり異なっ状況を扱うことになる．

量子力学的には，障壁ポテンシャル (2.27) に束縛状態が存在しないのは，シュレー

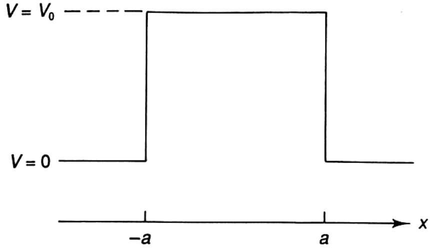


図 2.5　1 次元ポテンシャル障壁 (2.27)

ディンガー方程式 (2.2) からの帰結である．その外部領域 $|x| > a$ における解は

$$e^{ikx}, \quad e^{-ikx}$$

の線形重ね合せである．ここで波数 k は粒子のエネルギー E と

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \tag{2.28}$$

によって関係づけられている．これらの平面波解は $x = \pm\infty$ まで減衰することなくずっと広がっている．それればかりでなく，このような解は規格化することができず，したがって，$|\phi(x)|^2$ を粒子の位置に関する確率と解釈することは通用しない．この事態に対処するためにいくつかの方法がある．古典的な波動の問題の類推からすぐに思いつくのは，真の平面波というのは一つの理想化にすぎず，より現実的には波束 (wave packet) を扱うべきだということである．このアプローチは 2.6.2 項であらためて扱う．ここでは違うアプローチを行う．平面波

$$\phi(x) = Ae^{ikx} \tag{2.29a}$$

$$\phi(x) = Ae^{-ikx} \tag{2.29b}$$

(A は振幅を表す定数) は運動量演算子 $\hat{p}_x = i\hbar d/dx$ の固有関数であり，固有値はそれぞれ $\pm\hbar k$ である．これらの波動関数は全空間で 1 に規格化はできないが，式 (2.29a) と式 (2.29b) は単位体積あたり $|A|^2$ の一様な密度で，それぞれ x 軸の正の方向と負の方向に運動量 $\hbar k$ で走る粒子線を表すものと解釈できる．たとえば，加速器のような粒子の発生源が，x が負で大きな値の場所 ($x = -\infty$) に置かれ，そのすぐ手前にはエネルギー選別装置 (energy selector) とビーム集束装置 (beam collimator) があって，x 軸の正の方向に向かって走る単一エネルギーの粒子線を生成しているというような状況を思い浮かべればよい．ここでは，式 (2.29a) で表される上述の

粒子線が，ポテンシャル障壁に入射する状況を考えよう．つまり，1次元の散乱問題を扱うのである．古典的には，$E < V_0$ なら障壁の左端 $(x = -a)$ で粒子線の**すべての**粒子が反射し，$E > V_0$ なら**すべて**が透過する．

量子力学的には，状況はだいぶ異なっている．前節の最後に議論したことにより，すべてのエネルギーで，すなわち $E < V_0$ でも $E > V_0$ でも，障壁で粒子の反射と透過のいずれもが起こることが期待されるのである．シュレーディンガー方程式 (2.2) の外部領域における解は

$$\phi(x) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + A'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} \qquad (x < -a) \tag{2.30}$$

$$\phi(x) = C\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \qquad (x > a) \tag{2.31}$$

となる．ここで，A' および C は定数である．式 (2.30) の右辺の第2項は障壁で反射される粒子に対応する．式 (2.31) は e^{-ikx} の項を含まない．というのは，$x = \infty$ には x 軸の負の方向に向かって走る粒子の発生源がないからである．内部領域 $|x| < a$ で波動関数は，$E > V_0$ か $E < V_0$ かに応じて，振動的か実指数的な性格となる．これを次のように書こう．

$$\phi(x) = B\mathrm{e}^{\mathrm{i}qx} + B'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qx} \qquad (E > V_0 \text{ ならば } |x| < a \text{ で}) \tag{2.32a}$$

$$\phi(x) = B\mathrm{e}^{-\kappa x} + B'\mathrm{e}^{\kappa x} \qquad (E < V_0 \text{ ならば } |x| < a \text{ で}) \tag{2.32b}$$

ここで B と B' は定数であり，

$$q = +\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\right]^{1/2}, \qquad \kappa = +\left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right]^{1/2} \tag{2.33}$$

である．

式 (2.30)，(2.31) における振幅 A, A', C は粒子の流れと関係している．入射粒子線の流れの密度 (粒子が走る方向に垂直な単位面を単位時間あたりに通過する粒子数) は

$$j_{\mathrm{I}} = \frac{\hbar k}{m}|A|^2 \tag{2.34a}$$

で与えられる．反射および透過する粒子線の流れの密度も同様に

$$j_{\mathrm{R}} = \frac{\hbar k}{m}|A'|^2, \qquad j_{\mathrm{T}} = \frac{\hbar k}{m}|C|^2 \tag{2.34b}$$

と定義される．粒子の保存 (つまり，障壁中で粒子が吸収されたりはしない) は，条件

$$j_{\mathrm{I}} = j_{\mathrm{T}} + j_{\mathrm{R}} \tag{2.35a}$$

によって表される．反射係数と透過係数を

$$R = j_{\mathrm{R}}/j_{\mathrm{I}}, \qquad T = j_{\mathrm{T}}/j_{\mathrm{I}} \tag{2.36}$$

で定義すると，式 (2.35a) は

$$T + R = 1 \tag{2.35b}$$

と書き直せる．

透過係数と反射係数を計算するために，波動関数 (2.30), (2.31) を，$E > V_0$ ならば式 (2.32a) と，$E < V_0$ ならば式 (2.32b) と，$x = -a$ および $x = a$ で整合しなければならない．ϕ と $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ の $x = -a$ と $x = a$ における連続性から A, A', B, B' および C に対する四つの線形方程式が得られる．与えられた入射粒子線の振幅 A に対して，これらは，未知の 四つの振幅 A', B, B', C に対する四つの非同次方程式をなす．したがって，これらは**すべての**エネルギー $E(> 0)$ の値に対して解をもつ．すなわち，正エネルギー解の連続体が存在する．

この解の導出は特に難しくはないので，読者への宿題としよう (問題 2.6 参照)．$E < V_0$ の場合には，

$$\frac{C}{A} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}2ak} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh 2a\kappa - \mathrm{i}(k^2 - \kappa^2) \sinh 2a\kappa} \tag{2.37}$$

となり，したがって透過係数は

$$T = \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{(2k\kappa)^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(2a\kappa) + (2k\kappa)^2} \tag{2.38a}$$

となる．反射係数 R を振幅 A' と A から直接計算すると

$$R = \left|\frac{A'}{A}\right|^2 = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(2a\kappa)}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(2a\kappa) + (2k\kappa)^2} \tag{2.38b}$$

となるが，これは保存の関係 (2.35b) と合致する．

式 (2.38a) は，障壁透過に対する量子力学的な定量的な説明を与えるものである．エネルギー E の粒子は高さ $V_0 > E$ の障壁を潜り抜けること (tunneling) が可能なのである．この結果は，粒子の古典力学の結果とはまったく相容れないものだが，すべての波動運動に特徴的なものである．たとえば，光は 2 枚の平行ガラス平板の間にあるきわめて薄い空気の層を，1 枚目のガラスと空気の境界が完全反射の条件を満たす場合でも，透過することが可能である．実指数関数的な擾乱 [これは**消失波** (evanescent wave) とよばれる] が空気層を伝播し，2 枚目のガラス平板中の振動的な波へとつながっていく*.

透過係数 (2.28a)，すなわち粒子が障壁を透過する確率は，その高さ V_0 あるいは厚さ $2a$ が増すにつれて減少する．$2a\kappa \gg 1$ に対して，式 (2.38a) は，非常に小さい

---

* たとえば Lipson and Lipson, section 4.3.2 参照．

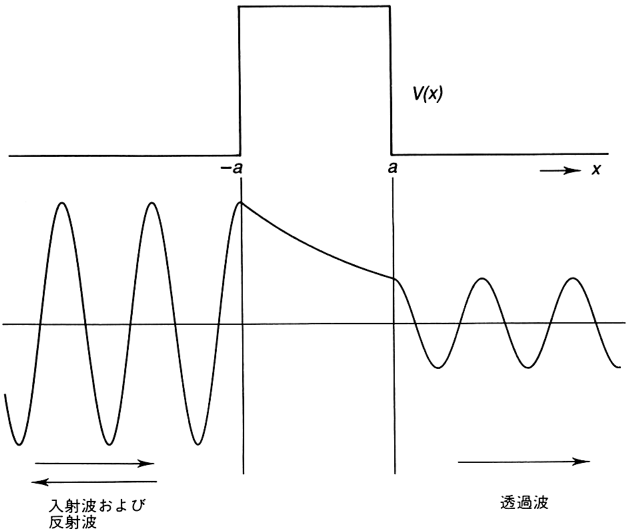


図 2.6　障壁透過の場合の波動関数の実部と虚部の定性的な様相

障壁透過に対する確率

$$T = \frac{16(k\kappa)^2}{(k^2+\kappa^2)^2}\mathrm{e}^{-4a\kappa} \qquad (2a\kappa \gg 1) \tag{2.39}$$

になってしまう．この表式のふるまいは指数関数の項によってほぼ支配されるが，それは障壁の厚さ $2a$ と粒子のエネルギーから見た障壁の高さの両者に敏感である．[$\kappa \propto \sqrt{V_0 - E}$ であることを思い起こされたい．] 図 2.6 は障壁透過の問題における波動関数の定性的な様相を示している．

障壁透過の例としては，2 片の金属に挿まれた絶縁体層を通り抜ける電子のトンネル現象や超伝導電子対のトンネル現象 [後者はジョセフソン・トンネル現象 (Josephson tunneling) という]，あるいは，アンモニア分子の反転 (アンモニア・メーザーの基本的なメカニズム) などがある．歴史的には，障壁透過の最初の例は，もちろん，重い原子核からの α 粒子の自然放出 (spontaneous emission) である．この場合，障壁をなしているのは，α 粒子がいったん原子核から逃げ出した後に感じる (原子番号

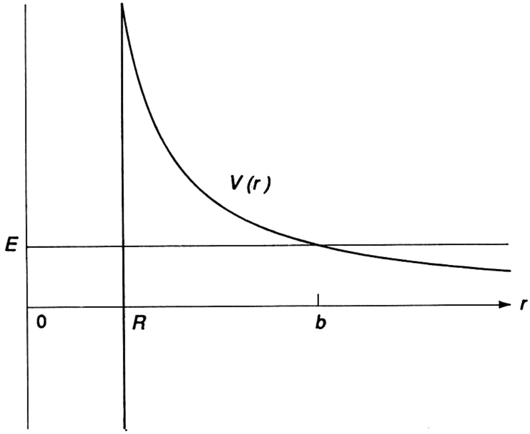


図 2.7　斥力的クーロン障壁 $V(r) = (Z-2)2e^2/4\pi\varepsilon_0 r$．エネルギー E の α 粒子が原子核から逃れるのには，この障壁を潜り抜けなくてはならない．R は原子核の半径．

$Z-2$ の) 残存原子核との間の斥力的なクーロン・ポテンシャル

$$V(r) = \frac{(Z-2)2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (r > R)$$

である．これは，距離 r が原子核半径 R を越えた場合に相当する．$r < R$ に対しては，きわめて強い引力的な短距離の核力が支配する．結果として，全体のポテンシャルは，図 2.7 に描かれるようなものだ．エネルギー E の α 粒子は，原子核から逃げ出すためには，このクーロン障壁を潜り抜けてこなければならない．ここでは 3 次元の問題で，障壁の厚さや高さが一定ではないものを扱うことになる．お察しのように，透過係数 (2.39) の主要部である指数因子は，今度は

$$T = \exp\left\{-2\int_R^b \mathrm{d}r \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} [V(r) - E]^{1/2}\right\}$$

に置き換わる．ここで m は α 粒子の質量である．α 放射性の原子核の寿命 τ は透過係数 T の逆数に比例する．($1/\tau$ は単位時間あたりの崩壊確率であり，したがって障壁の透過確率 T に比例する．) 観測される崩壊の寿命が，原子核によって何桁もわたって異なるわけは，T が障壁の高さに対する α 粒子の相対的なエネルギーや障壁の幅に関して，指数関数的に依存することによっている．E の値の 2 倍の変化

が，寿命に 10^{20} 倍もの変化をもたらすことがわかる．

さてここで，ポテンシャル障壁 (2.27) に入射する粒子のエネルギーが $E > V_0$ である場合を手短に考えよう．式 (2.32) からわかるように，式 (2.37) で $\kappa \to -\mathrm{i}q$ の置き換えによって，この場合の係数の比 C/A が得られる．すなわち，

$$\frac{C}{A} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}2ak} \frac{2kq}{2kq\cos 2aq - \mathrm{i}(k^2+q^2)\sin 2aq}$$

したがって，透過係数は

$$T = \left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{(2kq)^2}{(k^2-q^2)^2\sin^2 2aq + (2kq)^2} \tag{2.40}$$

で与えられる．ここで k と q は，式 (2.28) と式 (2.33) で定義されている．

式 (2.40) からは，引力的な角井戸型ポテンシャル (2.1) に正のエネルギー $E(>0)$ で入射する粒子に対する透過係数も，V_0 から $(-V_0)$ への置き換えによって得ることができる．すなわち，式 (2.40) において波数 q を

$$q = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E+V_0)\right]^{1/2}$$

と定義しさえすればよい．

式 (2.40) とそれに対応する反射係数 $R = 1-T$ は，古典力学の結果とは一致しない．いま考察している状況に対して，古典力学ではすべての粒子が透過し ($T = 1$)，まったく反射がない ($R = 0$) はずだからである．式 (2.40) が障壁の完全な透過 ($T = 1$, $R = 0$) を予言するのは，$\sin 2aq = 0$ の場合，すなわち

$$2a = n\frac{\pi}{q} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

の場合だけである．これは，障壁や井戸の幅 $2a$ が，ド・ブロイ波長 ($\lambda = 2\pi/q$) の半分のきっちり整数倍となる条件に一致する．ラムザウアー–タウンゼント効果 (Ramsauer–Townsend effect) とよばれる同様の効果が，低エネルギー電子の希ガス原子による散乱のさいに観測されている．いくつかの特定のエネルギーでは散乱がまったく起こらない．つまり，入射電子線は，あたかも何の標的原子がなかったかのように透過していく．これは，原子内部における電子の波動関数が，入射する電子の**ひずみのない**平面波と，原子の表面でちょうどうまく整合できるような形になっていると考えると理解できる．ラムザウアー–タウンゼント効果の解析は 11.5.1 項で行う．

2.3 角 運 動 量

古典物理でも角運動量は重要だが，量子力学においては特別に重要な意味がある．これは，系の角運動量の性質の大部分は，系に働く力の詳細には依存しないという事実のためである．(このより深い説明は，後で議論するように，角運動量に関する性質は系の回転対称性と関係しているというところにある．) たとえば，中心対称ポテンシャル $V(r)$ の中を運動する単一粒子に対して，波動関数の一部は，その角運動量の性質によって完全に決定される．逆にいうと，その部分はポテンシャルの正確な形には依存しない．より一般的には，多電子原子に対しても，角運動量の性質や，したがってエネルギー準位の大まかな様相や分光学的な情報を，シュレーディンガー方程式を実際に解かずに理解できる．この節では，単一粒子の角運動量について考える．この簡単な場合に対して導かれる結果は，より複雑な状況でも現れる様相をもっており，そういう場合への一般化に対する基礎を与える．

粒子の古典的な角運動量 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ に対応する演算子は，式 (1.5) と式 (1.8) から

$$\hat{\boldsymbol{l}} = \boldsymbol{r} \wedge (-\mathrm{i}\hbar\nabla) \tag{2.41}$$

であることがわかる．角運動量を扱うためには球極座標*r, θ (シータ), ϕ (ファイ) を用いるのが便利である．これらは，図 2.8 からわかるように，次のように定義されている．

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{2.42a}$$

ここで，r, θ および ϕ の範囲は

$$r \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \tag{2.42b}$$

である．球極座標で表すと，$\hat{\boldsymbol{l}}$ のデカルト座標成分は

$$\hat{l}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{2.43a}$$

$$\hat{l}_y = \mathrm{i}\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{2.43b}$$

$$\hat{l}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{2.43c}$$

---

* (訳注) 通常，「球座標」(spherical coordinate) または「極座標」(polar coordinate) とよぶことが多いが，ここでは著者の表現に従って「球極座標」(spherical polar coordinate) を用いる．

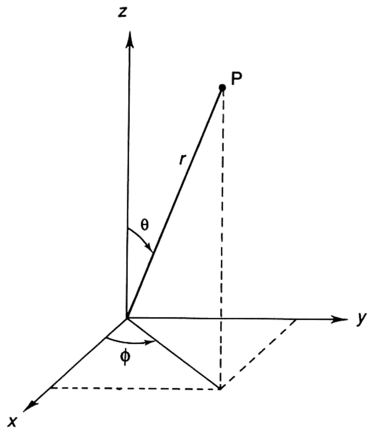


図 2.8　式 (2.42) で与えられた点 P の球極座標 (r, θ, ϕ)

で与えられる，角運動量演算子の大きさの 2 乗は

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 = \hat{l}_x{}^2 + \hat{l}_y{}^2 + \hat{l}_z{}^2$$
$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \tag{2.44}$$

で与えられ，角運動量演算子 (2.43), (2.44) は θ と ϕ の角度のみに依存し，動径座標 r には依存しないので，これらの演算子の固有関数は，θ と ϕ に関しては特定の依存性をもつが，r に関してはどんな依存性であってもかまわない．したがって，角運動量の議論にさいしては，固有関数の動径方向への依存性は気にしなくてもよい．そこで，$Y(\theta, \phi)$ を角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有関数として用いることにする．これは固有値 $\hbar^2\lambda$ に属する固有関数であり，したがって

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \phi) \tag{2.45}$$

である．式 (2.44) から，$Y(\theta, \phi)$ は「角方程式」(angular equation)

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi) \tag{2.46}$$

を満たすことがわかる．式 (2.46) に対する，有界で θ と ϕ の 1 価関数であるような

解を見いだすことは，古典物理の標準的な問題である*．[たとえば，静電気学においてラプラス方程式を解く場合に現れる．] この解はよく知られているので，改めて導出はせず，単にその結果を述べ，最も頻繁に利用される性質を引用しておく．式 (2.46) は，ある特定の λ の値に対してのみ有界で 1 価の解を有する．その固有値は

$$\lambda = l(l+1) \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.47}$$

で与えられる．固有値 $l(l+1)$ は $(2l+1)$ 重に縮退している．すなわち，$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有値 $\hbar^2 l(l+1)$ に属する線形独立な固有関数が $(2l+1)$ 個存在する．これらの固有関数を

$$Y_l^m(\theta, \phi) \qquad (m = l, l-1, \ldots, -l; \quad l = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.48}$$

と書くことにすれば，固有値方程式 (2.45) は

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi) \tag{2.49}$$

$$(m = l, l-1, \ldots, -l; \quad l = 0, 1, \ldots)$$

となる．以下では特に断らない限り，m と l の値は上の範囲にあるものとする．

関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は球面調和関数であり

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{2.50}$$

で与えられる．ここで，$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ はルジャンドルの陪関数であり，N_l^m は規格化定数である．これらはともに 2.3.1 項で明示的な定義が与えられる．$Y_l^m(\theta, \phi)$ が ϕ について指数関数的な依存性をもつことは，式 (2.50) を角方程式 (2.46) に代入して直接確かめることができる．その結果，この方程式は θ に関する方程式に帰着し，m には m^2 を通じてしか依存しなくなる．したがって，式 (2.50) の上付添字に $|m|$ が現れる．

$\hat{\boldsymbol{l}}^2$ の固有値 $\hbar^2 l(l+1)$ が $(2l+1)$ 重に縮退していることより，対応する固有関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は一意的には決まらない (11 ページの 1.2 節の議論参照)．式 (2.50) の関数は，角運動量の z 成分の固有関数にもなるように選ばれたものである．式 (2.43c)

* 「1 価」性はここでは次のことを意味する．$Y(\theta, \phi)$ の値は，もし θ または ϕ をそれぞれ $\theta + 2\pi$ または $\phi + 2\pi$ に置き換えても変化しない．((r, θ, ϕ) と $(r, \theta + 2\pi, \phi + 2\pi)$ は空間の同じ点を表すことに注意せよ．) 有界で 1 価の解に制限することは，$|\psi|^2$ の確率解釈という観点からして理にかなっているようにみえる．しかし，この制限を完全に正当化するには，さらに注意深い議論を必要とする．たとえば，Gottfried, pp. 85–86 参照．

と式 (2.50) とからただちに

$$\hat{l}_z Y_l^m(\theta,\phi) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar m Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.51}$$

となっていることがわかる．すなわち，$Y_l^m(\theta,\phi)$ は固有値 $\hbar m$ をもつ $\hat{l}_z$ の固有関数なのである．

式 (2.49) と式 (2.51) は角運動量の量子化 を表している．角運動量の大きさの 2 乗 $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ は，離散的な値

$$\hbar^2 l(l+1) \qquad (l = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.52a}$$

の中のどれかでしかありえず，また，角運動量の z 成分 $\hat{l}_z$ は，離散的な値

$$\hbar m \qquad (m = l, l-1, \ldots, -l) \tag{2.52b}$$

の中のどれかでしかありえない．さらに，$R(r)$ を任意の動径関数として，状態

$$\psi(\boldsymbol{r}) = R(r)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.53}$$

は $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と $\hat{l}_z$ の**同時固有状態** (simultaneous eigenstate) である．この状態にある粒子に対して， $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と $\hat{l}_z$ はそれぞれ特定の値 (2.52a), (2.52b) をとる．

l と m はそれぞれ**角運動量量子数** (angular momentum quantum number) と**磁気量子数** (magnetic quantum number) とよばれる．(すぐ後で m は原子などと磁場との相互作用を解析するのに非常に重要な役割を果たすことがわかる．それがこの名称の由来である．) 角運動量量子数が l の状態にある粒子は角運動量 l をもつと呼び習わされ，大きさが $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ の角運動量をもつというややこしい言い方を避けるのが普通である．歴史的な理由により，$l = 0, 1, 2, 3$ の状態は s 状態, p 状態, d 状態, f 状態とよばれる．より大きな $l = 4, 5, \ldots$ に対しては，アルファベット順に g 状態，h 状態，などと順番によばれる．この命名法は分光学に由来しており，**分光学的表記法**とよばれる．

以上では，角運動量の z 成分 l_z だけをとりあげた*．他の方向の成分，つまり l_x や l_y については何がいえるだろうか？ 状態 (2.53) にある粒子を想像してみよう．この状態において， l_x と l_y の値はどうなっているのだろうか？ l_x に対する式 (2.43a) からただちにわかるように，波動関数 (2.53) に l_x を演算した結果は (2.53) の単なる定数倍にはならない．l_y に対しても同様の結果が得られる．状態 (2.53) は l_x の

* ここまでは，$\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$, $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ と表記して，これらが演算子であることを読者に注意してきた．これからは，このことを思い起こす必要がないので，山形アクセント記号を通常は省略する．

固有状態でも l_y の固有状態でもないのである．この状態では，l_x も l_y も確定値をとらない．この状態にある粒子に対しては，l_x や l_y を測定した結果を予測する確率分布が得られるだけである*．粒子が l_z の確定値をとる状態にあるとき，l_x や l_y の値は確定できないと結論せざるをえない．これは量子力学の最も顕著で特徴的な様相である．これは，系に関して得られる知識には限界 (現実的な限界だけでなく原理的な限界) があるということを示す．一般に，系のすべてのオブザーバブルの値を同時に知ることはできない．その一部を同時に知ることができるのみである．二つ以上のオブザーバブルを同時に知ることがいつでも可能なとき，それらは**併立する** (compatible) とよばれる．角運動量の場合だと，l_z は $\boldsymbol{l}^2$ とは併立するが l_x や l_y とは併立しないということになる．3 章において，オブザーバブルの併立性と非併立性について十分に議論する．

ここまでの角運動量に関する議論において，その z 成分 l_z を特別扱いしてきた．つまり，上での結果は x, y, z に関して対称ではないように見える．この見かけ上の非対称性は，われわれが特に z 軸を極軸として選んだ球極座標を採用したことに起因している．しかし，軸の名前をこのように付けることに特別の意味があるわけではない．そのかわりに，x を y に，y を z に，z を x というふうに名前を付け替えても問題ない．この名称替えによって，今まで l_z とよんでいたものが l_x になるだけの話である†．同じ名前の付け替えをもう一度繰り返すと，はじめに l_z だったものが l_y になることになる．したがって，上で l_z に対して見いだした結果は，l_x と l_y に対しても同様に成り立つ．このことから，あらためて計算し直さなくても，l_x と l_y の固有値は l_z の固有値と同じく式 (2.52b) で与えられることや，l_x や l_y は $\boldsymbol{l}^2$ とは併立するが，相互には併立しないことなどが導かれる．結論として次のことがいえる．われわれは $\boldsymbol{l}^2$ の値と，成分 l_x, l_y, l_z のうちのどれか一つの値のみを同時に知ることができる．この知識は，他の二つの成分が確定した値をとる可能性をあらかじめ排除してしまう．このような事情は，古典物理の場合とはまったく異なって

---

* $l = 0$ の場合は例外である．式 (2.43) から

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \text{定数}$$

は l_x, l_y および l_z の固有関数であり，どれに対しても固有値は 0 である．これは，もちろん $\boldsymbol{l}^2$ の固有関数でもあり，その固有値は 0 である．

† このように，巡回置換を行うことが必要である．そうでないと，たとえば，$z \to x$, $x \to z$, $y \to y$ のような置換を行うと，付け替えの結果，座標系が右手系から左手系に変ってしまう．

いる．古典物理では，$\boldsymbol{l}^2$ と 3 成分 l_x, l_y, l_z のすべてが同時に確定した値をとりうるし，しかも当然その値は量子化されることはない．唯一の制限は，これらの量の間に

$$l_x{}^2 + l_y{}^2 + l_z{}^2 = \boldsymbol{l}^2$$

という関係があることだけである．

量子力学的な角運動量の性質は，シュテルン–ゲルラッハの実験において特に明瞭に示される．この実験については，2.4 節で扱う予定である．この例によって，読者は量子力学的な角運動量概念についてよりよく理解し，またそれに対する感覚を身につけることができるだろう．

2.3.1　球面調和関数

ここでは球面調和関数の，最も よく利用される性質について要約しておこう*．

(a) **定　義**　球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ は，次のように明示的に定義される．

$$Y_l^m(\theta,\phi) = N_l^m P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{2.50}$$

$$(l = 0, 1, 2, \ldots; \quad m = l, l-1, \ldots, -l)$$

ここで，ルジャンドルの陪関数 $P_l^{|m|}(\mu)$ は

$$P_l^{|m|}(\mu) = \frac{1}{2^l l!}(1-\mu^2)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}\mu^{l+|m|}}[(\mu^2-1)^l] \tag{2.54}$$

と定義され，規格化定数 N_l^m は

$$N_l^m = (-1)^{(m+|m|)/2}\left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} \tag{2.55}$$

で与えられる．はじめのいくつかの球面調和関数は以下のように与えられる．

$$\left.\begin{aligned} Y_0^0(\theta,\phi) &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \\ Y_1^0(\theta,\phi) &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta, \quad Y_1^{\pm1}(\theta,\phi) = \mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi} \\ Y_2^0(\theta,\phi) &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1) \end{aligned}\right\} \tag{2.56}$$

多くの目的にとって球面調和関数の一般的な性質のみが必要であり，その具体的な定義が必要になることは少ない．しかし，読者は，その定義の規格化定数の中に

* 読者はこの節をざっと目を通すだけでもよい．それが必要になってから，より詳しいことを勉強すればよい．これらの式の導出ともっとほかの性質については，たとえば，Merzbacher, section 9.6–9.7 か，あるいは，Cohen-Tannoudji, Diu and Lalë, vol.1, pp. 678–689 を参照．

現れる $(-1)^{(m+|m|)/2}$ という因子に注目されたい．これは，式 (2.56) の中にも姿を現している．これは角運動量の理論において規約として採用される Y_l^m の位相因子なのである．角運動量の合成をするとき，球面調和関数の線形結合を扱わなくてはならない．そのさいに，この位相因子が干渉効果を決める上でとりわけ重要になり，一貫した選び方をする必要がある．定義 (2.55) は角運動量合成のさいに用いる表に現れる係数とつじつまが合っている (5.6 節の最後の段落参照)．したがって，常にこの規約を用いることが大事であり，それによって物事が簡明になる．

(b) **正規直交性**　球面調和関数 (2.50) は正規直交関係

$$\int \mathrm{d}\Omega Y_l^{m*}(\theta,\phi) Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{2.57}$$

を満たす．ここで，$\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$ は立体角要素であり，積分は全立体角にわたって，すなわち

$$0 \leq \theta \leq \pi, \qquad 0 \leq \phi \leq 2\pi \tag{2.58}$$

の範囲にわたって行われる．今後，特に断りがない限り，積分は全立体角にわたって行われるものとする．正規直交関係 (2.57) のうち m と m' に関する直交性については，ϕ に依存する部分を積分することによって容易に得られる．すなわち，

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(m'-m)\phi} = 2\pi\delta_{mm'}$$

l と l' に関する直交性と規格化の証明はもっと長い．もちろん，この二つの直交関係は 1.2 節の式 (1.23) で示された一般的な結果，つまり，異なる固有値に属する固有関数は直交するという定理から当然期待されることである．式 (2.57) は，この結果をオブザーバブル $\boldsymbol{l}^2$ と l_z の場合に述べたことに相当する．

(c) **完全性**　球面調和関数 Y_l^m は完全系をなす．すなわち，任意の「行儀のよい」(reasonable) 関数 $f(\theta,\phi)$ は

$$f(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} C_{lm} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.59a}$$

のように展開できる．正規直交関係 (2.57) を用いると，展開係数として

$$C_{lm} = \int \mathrm{d}\Omega Y_l^{m*}(\theta,\phi) f(\theta,\phi) \tag{2.59b}$$

が得られる．この展開の ϕ 依存性に関する部分は読者にはおなじみであろう．これは，関数 $f(\theta,\phi)$ の指数関数 $\exp(\mathrm{i}m\phi)$ によるフーリエ展開にほかならない．ここで，m は $-\infty$ から ∞ の間のすべての整数をとる．

(d) **複素共役性**　式 (2.54) のルジャンドルの陪関数 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ は，$\cos\theta$ の実関数である．式 (2.55) の定数 N_l^m は実数であり，また

$$N_l^{-m} = (-1)^m N^m$$

を満たす．したがって，式 (2.50) の Y_l^m の定義より

$$Y_l^{m*}(\theta,\phi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta,\phi) \tag{2.60}$$

が満たされる．

(e) **反　転**　重要な対称操作の一つに，後に (4.1 節で) 詳しく検討することになる反転対称操作がある．すなわち，座標変換

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r} \tag{2.61a}$$

のもとで系がどのようにふるまうかである．デカルト座標または球極座標で表現すると式 (2.61a) は

$$(x,y,z) \to (x',y',z') = (-x,-y,-z) \tag{2.61b}$$

または

$$(r,\theta,\phi) \to (r',\theta',\phi') = (r,\pi-\theta,\phi+\pi) \tag{2.61c}$$

となる．反転のもとで $\cos\theta \to \cos(\pi-\theta) = -\cos\theta$ となり，式 (2.54) から，$\mu=\cos\theta$ とおくと

$$P_l^{|m|}(\mu) \to P_l^{|m|}(-\mu) = (-1)^{l+|m|} P_l^{|m|}(\mu) \tag{2.62}$$

が得られる．また

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}m(\phi+\pi)} = (-1)^m \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

である．したがって式 (2.50) より，反転対称操作のもとで

$$Y_l^m(\theta,\phi) \to Y_l^m(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta,\phi) \tag{2.63}$$

となる．

2.4 シュテルン–ゲルラッハの実験

前節では角運動量の量子化を導いた．角運動量の任意の方向の成分は $\hbar m$ ($m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$) という値のみをとりうる．この結果は直観的な古典的見方とは相いれ

ない．したがって，この奇妙なふるまいをシュテルン–ゲルラッハの実験が直接示してくれそうなので，たいへん助けになる．

シュテルン–ゲルラッハの実験は，一様でない磁場中に置かれた磁気双極子には，磁場との相対的な向きに応じた力が働くという事実にもとづいている．このことを理解するために，永久モーメント $\boldsymbol{\mu}$ (ミュー) をもった磁気双極子が磁場 $\boldsymbol{B}$ の中に置かれたときの相互作用エネルギーが $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}$ で与えられることを思い出そう．もし磁場が一様でないなら，双極子の移動には仕事を要することになり，それに応じた力が双極子には働くことになる．その力は，大きさが相互作用エネルギーの勾配に等しく，向きが逆になったものである．すなわち，

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B})$$

もし磁場の向きを z 軸にとると，双極子に働く z 方向の力は

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} = \mu\cos\theta\frac{\partial B}{\partial z} \tag{2.64}$$

となる．ここで，θ は $\boldsymbol{\mu}$ と $\boldsymbol{B}$ のなす角である．これから，永久磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもった原子のビームは，非一様な磁場 $\boldsymbol{B}$ を通過するとき曲げられるが，その程度は $\boldsymbol{\mu}$ と $\boldsymbol{B}$ の相対的な向きに依存することがわかる．

シュテルン–ゲルラッハの実験では，炉でつくられた原子線は，スリットによって平行なビームになるように集束され，磁石の２極の間を通過する．磁極は原子線に垂直な方向に強い磁場の勾配をもつような形につくられる．軌道を曲げられた原子

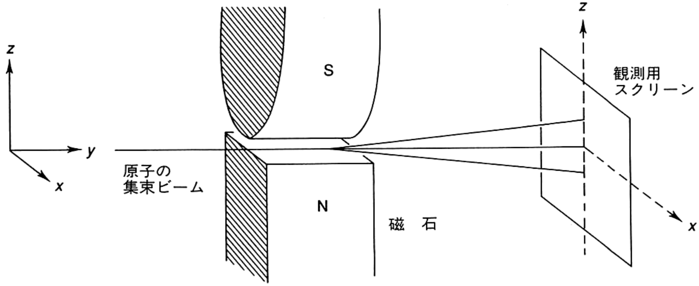


図 2.9　シュテルン–ゲルラッハの実験装置の模式図

はスクリーン上で観測される．図 2.9 にこの実験系の模式図を示す*．

炉から飛び出してくる原子のもつ磁気モーメントは，ランダムに空間のあらゆる方向を向いている．式 (2.64) から，力 F_z は，モーメントの向き θ に応じて最大 $+\mu\,\partial B/\partial z(\theta=0$ のとき) から最小 $-\mu\,\partial B/\partial z(\theta=\pi$ のとき) まで連続的に変化する．その結果として，スクリーンの上に現れると予想されるパターンは z 軸に沿って広がり，直進した場合に到達するはずの位置 $z=0$ に関して対称な連続的な帯のようになるだろう．もちろん，もし原子が磁気モーメントをもたなければ，原子は曲げられずに，観察用のスクリーン上に単一の点をつくりだすのみである．

では，実際の実験では何が見いだされるだろうか？ 連続的に広がったパターンが見られることは決してない．そのかわり，$1,2,3,\cdots$ といった数のスポットが直進した場合の位置 $z=0$ に関して対称的に見いだされる．もともとの 1 本のビームは何本かのビームに分裂する．観察されるスポットの数は原子に依存する．その間隔は，磁場の様子の詳細や装置の空間的な配置に依存する．直進の位置に単一のスポットが現れる場合は，磁気モーメントがゼロの場合だと理解できる．しかし，2 個，3 個，$\ldots$ などのスポットができるパターンは古典的には了解できない．この結果は，θ は 0 から π までのすべての値をとれるのではなく，いくつかの離散的な値しかとれないことを示唆する．ということは μ_z 自身がある離散的な値のみをとりうるということである．これは，量子力学での角運動量について前に学んだことを思い出させる．

角運動量との関連はただちにつく．古典的には，角運動量 $\boldsymbol{l}$ で軌道運動している電子は，

$$\boldsymbol{\mu}=\frac{-e}{2m_{\mathrm{e}}}\boldsymbol{l} \tag{2.65}$$

の磁気モーメントをもつことが容易にわかる．ここで m_{e} と $-e$ は電子の質量と電荷である．この式を量子力学にもち込むと，角運動量 $\boldsymbol{l}$ の量子化はただちに磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の量子化につながる．もしこの 1 電子系を原子の一つのモデルと見なせば，シュテルン–ゲルラッハの実験で，そのような原子のビームが $(2l+1)$ 個のスポット $(l=0,1,2,\ldots)$ に分裂することは，電子の角運動量に応じてであると「理解する」ことができる．

このような考え方を一般化して，現実の多電子原子に対しても適用できる．この場合，磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ は，原子の合成された角運動量に関係しているが，それは

* より現実的な記述や参考文献，あるいは興味深い歴史上の背景などについては French and Taylor, section 10.3 参照．

個々の電子からの寄与を加え合わせて得られる．もし上の扱いをこのように一般化すれば，μ_z は $(2L+1)$ 個の値に制限される．ここで L は，多電子原子に対する角運動量量子数であり，1 電子に対する角運動量量子数 l に相当し，L は $L=0,1,2,\ldots$ という値のみをとることを示せる．そうだとすると，シュテルン–ゲルラッハ実験では，常に奇数個のスポットのパターンができるはずである．実際には，偶数個のスポットからなるパターンも観測される．たとえば，もともとのシュテルン–ゲルラッハの実験では，銀原子のビームを用いて 2 個のスポットを得ていた．これを説明するには，もちろん，**軌道角運動量** (orbital angular momentum) $\boldsymbol{l}$ $(=\boldsymbol{r}\wedge\boldsymbol{p}$，すなわち，電子の軌道運動に結びついた角運動量) だけでは不十分で，それに加えて**スピン角運動量** (spin angular momentum) $\boldsymbol{s}$ (すなわち，ちょうど回転するコマのような内部の角運動量) を考えることが必要になる．スピン角運動量の z 成分 s_z は，二つの値 $\pm\hbar/2$ のみをとりうる．このスピンがあるからこそ，奇数個の電子をもつ原子は，シュテルン–ゲルラッハの実験で，偶数個のスポットからなるパターンをいつも生み出すのである．われわれは今の段階でこの結果を導出することはできない．それには，角運動量の合成と多電子原子における磁気モーメントの計算の仕方を知ることが必要だからである．

ここではその代用として，上で考えたモデル原子でさらに考察を進めよう．つまり，中心力ポテンシャル中で運動するスピンを無視した電子を考察する．電子が p 状態，すなわち $l=1$ の状態にいるものとしよう．この場合には，シュテルン–ゲルラッハの実験をきわめて簡単な数学を使って詳細に分析でき，角運動量の量子化についてだけでなく，さらに一般的に波動の重ね合せの意味についても深い洞察が得られる．

$l=1$ 状態の原子のビームは，図 2.9 のシュテルン–ゲルラッハの磁石によって三つのビームに分裂させられる．このうちの二つをさえぎったとしよう．もし残りのビームが，はじめのものとまったく同一の 2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石に導入されたとすると，そのビームはもはや，さらに分解されず，単に最初の磁石のときと同じ向きに曲げられるだけである．たとえば，最上段のビームは図 2.10 に示されるように，さらに上向きに曲げられる．(この図では，太い矢印は磁場の正の勾配の方向を表す．ビームの曲がりは小さいものとしている．) この結論は自明である．それは，2 番目の磁石を追加することは，単に最初の磁石を長くしたのと同等だからである．中段や最下段のビームだけを通過させて 2 番目の磁石に導いてやった場

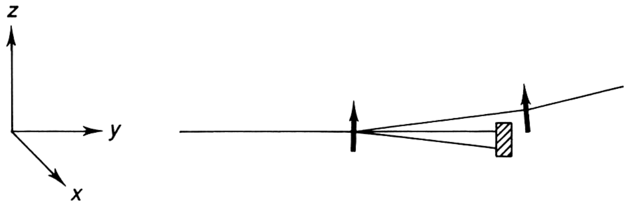


図 2.10　z 方向の磁場の勾配をもつシュテルン–ゲルラッハ磁石からの最上段のビームが通過し，2 番目の同様のシュテルン–ゲルラッハ磁石を通る様子.

合にも同様の結果がもたらされる．2 番目の磁石はビームをさらに分裂はさせないので，各ビームはそれぞれ決まった l_z の値をもつ原子のみからなるはずである．対応する原子の状態は

$$\psi_z^m(\boldsymbol{r}) = R(r)Y_1^m(\theta,\phi) \qquad (m = 1, 0, -1) \tag{2.66}$$

のような形をしている*.

次に，1 番目のシュテルン–ゲルラッハの磁石を通って出てきたビームが，1 番目とは異なる方向を向いた 2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石を通過するときに何が起こるかを考えよう．図 2.11 のように，この 2 番目の装置の磁場の勾配が x 方向を向いているとして，1 番目の中段のビームを解析しよう．2 番目の磁石に入っていく原子の状態は $\psi_z^0(\boldsymbol{r})$ である．この状態は，2.3 節で見たように l_x の固有状態ではな

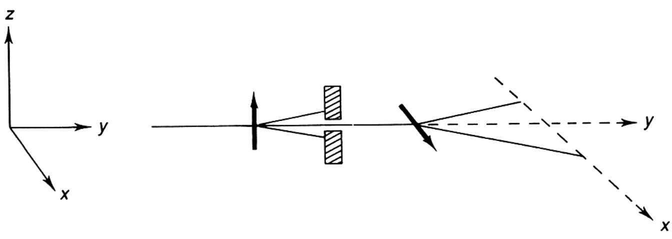


図 2.11　磁場の勾配が z 方向の 1 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石を通過した真中のビームが，磁場の勾配が x 方向の 2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石を通過すると何が起こるか.

* (訳注) ここで，電子の波動関数を，原子の中心が静止している座標系で考えている．これは，質量中心の運動を分離することにより常に可能である (問題 1.5 参照).

い．したがって，この2番目の磁石は入ってくるビームをまた三つのビームに分解すると予想される．すなわち，p 状態で可能な l_x の 三つの固有値 $\hbar, 0, -\hbar$ のそれぞれに対応するビームにである．

このことを定量的に確認するために，状態 $\psi_z^0(\boldsymbol{r})$ を l_x の固有状態 $\psi_x^m(\boldsymbol{r})$ で展開してみる必要がある．これらは 三つの固有値 $\hbar m (m = 1, 0, -1)$ に対応する．p 状態に対して，この固有関数は容易に書き示すことができる．それがこの例を取り上げた理由でもある．式 (2.56) で与えられる $Y_1^m(\theta, \phi)$ を用いて，式 (2.66) をデカルト座標で表すと

$$\psi_z^1(\boldsymbol{r}) = \frac{-(x + \mathrm{i}y)}{\sqrt{2}} f(r) \tag{2.67a}$$

$$\psi_z^0(\boldsymbol{r}) = z f(r) \tag{2.67b}$$

$$\psi_z^{-1}(\boldsymbol{r}) = \frac{(x - \mathrm{i}y)}{\sqrt{2}} f(r) \tag{2.67c}$$

となる．ここで，$f(r) \equiv (3/4\pi)^{1/2} R(r)/r$ である．これらの状態が直交することは

$$\int_{\text{all space}} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, xy |f(r)|^2 = 0, \quad \text{etc.} \tag{2.68a}$$

からわかる．(ここで，etc. というのは，xy を yz や zx に置き換えたものを表す．)さらにこれらは，$f(r)$ について

$$\int_{\text{all space}} \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, z^2 |f(r)|^2 = 1, \quad \text{etc.} \tag{2.68b}$$

が成り立つなら 1 に規格化される．(ここで，etc. は z^2 を x^2 や y^2 に置き換えたものを表す．)

ここで，固有関数 $\psi_x^m(\boldsymbol{r})$ を簡単に書き示そう．46ページで説明したように，軸の名前を付け替えて，$x \to y$，$y \to z$，$z \to x$ とするだけでよい．この付け替えによって l_z は l_x となり，式 (2.67) は l_x の固有関数へと移行する．

$$\psi_x^1(\boldsymbol{r}) = \frac{-(y + \mathrm{i}z)}{\sqrt{2}} f(r) \tag{2.69a}$$

$$\psi_x^0(\boldsymbol{r}) = x f(r) \tag{2.69b}$$

$$\psi_x^{-1}(\boldsymbol{r}) = \frac{(y - \mathrm{i}z)}{\sqrt{2}} f(r) \tag{2.69c}$$

式 (2.67b) の $\psi_z^0(\boldsymbol{r})$ は，固有状態 $\psi_x^m(\boldsymbol{r}) (m = l, 0, -l)$ の重ね合せとしてただちに書き表せる．

$$\psi_z^0(\boldsymbol{r}) = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}} [\psi_x^1(\boldsymbol{r}) + \psi_x^{-1}(\boldsymbol{r})] \tag{2.70}$$

1.2 節の結果 (1.38) を使うと，状態 $\psi_z^0(\boldsymbol{r})$ にある原子の l_x の値が $\hbar, 0, -\hbar$ となる確率は，それぞれ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ であることが式 (2.70) からわかる．2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石から出てくるビームの強度はもちろんこの確率に比例する．すなわち，2 番目の磁石からは，図 2.11 のように $\pm x$ 方向に曲げられた同じ強度の二つのビームが出てくる．当初の予想に反して，2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石は，この場合には二つのビームだけを出現させる．一般に，シュテルン–ゲルラッハ磁石は p 状態の原子ビームを三つのビームに分解する．今の場合は，たまたま $\psi_z^0(\boldsymbol{r})$ の展開が $\psi_x^0(\boldsymbol{r})$ の成分を含まなかっただけなのである．たとえば，図 2.11 の 1 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石で上段や下段のビームを通過させて 2 番目の磁石に入れたとすると，強度の違う三つのビームが出現する．詳細は読者への宿題としよう (問題 2.8)．

上の解析は，オブザーバブル l_x と l_y が併立不可能なことを例示している．この結果はすでに 2.3 節で述べた通りである．2 番目のシュテルン–ゲルラッハ磁石に入射する各ビームは，それぞれ l_z の確定値をもつ原子からなっている．2 番目の磁石から出てくる各ビームの原子は，それぞれ l_x の確定値をもつが，もはや l_z の値に関するわれわれの知識は失われている．l_x のおのおのの固有状態は l_z の固有状態の重ね合せになっている．もし仮に，3 番目のシュテルン–ゲルラッハ装置として，磁場の勾配の向きが z 方向であるようなものをさらに置いたとすると，l_x の確定値をもつ各原子ビームはもう一度分解されることになる．ということが**延々と**続く．l_x と l_z の値をともに知ることはできない．一方の観測によって他方の知識が失われるのである．

これまでは，炉から出てきたビームの中にある原子の状態がどう記述されるかについては特に議論せずに，単にその磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ がランダムな向きを向いているとだけ述べた．このことは，古典的には，任意の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ の中に磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を向けている原子の割合は $\mathrm{d}\Omega/4\pi$ であることを意味する．量子力学的にこのことは (いま扱っている p 状態のモデル原子では)，単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ で指定される**任意の**量子化軸に関して，3 分の 1 の原子は固有値が $\hbar$ である $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{l}$ の固有状態に，3 分の 1 は固有値が 0 である $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{l}$ の固有状態に，3 分の 1 は固有値が $-\hbar$ である $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{l}$ の固有状態にある，ことを意味する．われわれの p 状態モデル原子の一般的な波動関数は

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_{m=-1}^{1} c_m \psi_z^m(\boldsymbol{r}) \tag{2.71}$$

という形の重ね合せで表される．ここで，c_m は定数である．この波動関数では三つの成分 ψ_z^m の間に位相の関係がある．ランダムな向きを向いた原子のビームに対してはそのような位相の関係は存在しない．したがって，そのようなビームは一つの波動関数では記述できない．そのような位相関係が現れないようにするには，異なる角運動量状態を，式 (2.71) でのようにその **振幅**を足し合わせるのではな**く**，その **強度**によって足し合わせるようにしなくてはいけない．この状況は，光の場合に，偏りのない光は 二つの偏光状態 (たとえば右円偏光と左円偏光の光) の**可干渉的でない**和として表されるのと同様である．この場合も強度の和がとられる．振幅を足し合わせたのでは，また新たに別の偏光状態を生み出すことになってしまう．これに対応して，原子の偏極ビームと非偏極ビームという言い方をする．前者では，原子はある決まった波動関数の状態にあり，**純粋状態** (pure state) にあるともいう．後者では，**混合状態** (mixed state) を扱うことになる．つまり非可干渉的に加え合わされたいくつかの純粋状態の混合を扱う．強度 I の非偏極原子ビームを扱うための簡単な方法は，強度がともに $I/3$ の 三つの完全に偏極した状態，たとえば固有値 $\hbar, 0, -\hbar$ をもつ l_z の固有状態を，それぞれ個別に考えてやればよい．(われわれは，ここでは依然として $l=1$ の原子を考えている．他の場合への一般化は明瞭であろう．) 違った角度に曲げられた各ビームの強度をそれぞれ別々に計算し，三つの場合に対してその強度を加え合わせればよい．

2.5　中心力ポテンシャル

さて，これから，中心力ポテンシャル $V(r)$ のもとでの粒子の運動をしらべることにしよう．クーロン・ポテンシャル (Coulomb potential) もこのようなポテンシャルの一つであり，水素原子はそのような系の卓越した例である．さらに一般的に，重い原子の場合における多電子の系も，よい近似で，中心力ポテンシャルのもとで他の電子とは独立に運動する電子の集りと見ることができる．したがって，これから考えようとする問題は原子物理においてとりわけ重要である．またそれ以外の系でも中心力が主要な役割を果たすような場合は多い．

中心力ポテンシャル $V(r)$ のもとで運動する質量 m の粒子に対するシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.72}$$

である．ポテンシャル $V(r)$ の球対称性により，球極座標 r,θ,ϕ を導入するのが自然である．∇^2 をこの座標で表してやると，シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)$$
$$+\left[V(r)-E\right]\psi(r,\theta,\phi)=0 \tag{2.73}$$

となる．この方程式は変数分離型である．すなわち

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \tag{2.74}$$

を代入し両辺を ψ で割れば，

$$\frac{1}{R}\left\{\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+r^2\left[V(r)-E\right]R\right\}$$
$$=\frac{1}{Y}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y \tag{2.75}$$

が得られる．この表式の左辺は r のみの関数であるのに対して，右辺は θ と ϕ のみの関数である．したがってこの両辺は同一の定数に等しくなければならない．この定数を $(-\hbar^2\lambda/2m)$ とよぼう．そうすると，式 (2.75) は「動径方程式」(radial equation)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right)\right]+\left[V(r)+\frac{\hbar^2\lambda}{2mr^2}\right]R(r)=ER(r) \tag{2.76}$$

と「角方程式」

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)=\lambda Y(\theta,\phi) \tag{2.77}$$

に帰着する．

このうち角方程式はすでに 2.3 節でおなじみのものである．その解は軌道角運動量の固有状態 $Y_l^m(\theta,\phi)$ である．l の与えられた値 $(=0,1,2,\ldots)$ に対して，この固有関数は $(2l+1)$ 重に縮退した固有値 $\lambda=l(l+1)$ に属し，$m=l,l-1,\ldots,-l$ である．角方程式は中心力ポテンシャル $V(r)$ には依存しないので，その解はすべての中心力ポテンシャルに対して共通であり，したがってこういうポテンシャル中を運動する粒子は 2.3 節で議論した角運動量の性質をもっている．

動径方程式 (2.76) はポテンシャル $V(r)$ に依存するので，個々の場合ごとに解かなければならない．解析的な解はいくつかの場合にのみ可能である．3 次元の角井

戸型ポテンシャルやクーロン・ポテンシャルの場合はその例になっている．通常はコンピューターによる方法の助けを借りなければならない．そこで，まずはじめにすべてのポテンシャル $V(r)$ に対して成り立つ一般的な性質を議論し，水素原子の考察でこの節をしめくくろう．

2.5.1 動径波動方程式

式 (2.47) より $\lambda = l(l+1)$ とおくと，動径方程式 (2.76) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R(r)}{\mathrm{d}r}\right)\right] + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]R(r) = ER(r) \tag{2.78}$$

となる．

この方程式は磁気量子数 m を含んでいない*．したがって，この方程式の解 $R(r)$ でエネルギー E に属するものを見いだせば，3 次元のシュレーディンガー方程式 (2.72) は，この同じエネルギー E の複数の解

$$R(r)Y_l^m(\theta,\phi) \qquad (m = l, l-1, \ldots, -l) \tag{2.79}$$

をもつことになる．言い換えると E は，上のシュレーディンガー方程式の，つまり中心力場ハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{2.80}$$

の，$(2l+1)$ 重に縮退したエネルギー固有値になっている．この結果はまったく一般的である．縮退はポテンシャル $V(r)$ の球対称性に由来する．系のある与えられた状態における l_z の値は，座標軸の向きに依存する．しかし，球対称ポテンシャル中にいる粒子にとって，エネルギーはこの向きに依存するはずはない．すなわち，それは m には依存しないはずだ．固有関数 (2.79) 自身は一般に角度依存性をもつ．s 状態 $(l=0)$ に対してのみ固有関数 (2.79) は球対称である．2.3 節で述べた角運動量に関する結果からまったく一般的に導かれることとして，関数 (2.79) は $H, \boldsymbol{l}^2, l_z$ の同時固有関数であるということがある．ここで，固有値はそれぞれ，$E, \hbar^2 l(l+1)$, $\hbar m$ である．

関数 $R(r)$ の原点付近でのふるまいは，動径方程式 (2.78) から導かれる．ここで，$V(r)$ は原点で有限であるか，あるいは仮に発散するとしても $r \to 0$ でせいぜい $1/r$

---

* 粒子の質量と磁気量子数の両方に m という文字を使うことで混乱することはないだろう．いずれにしても，これは通常よく使われる表記法なので，読者はそれに慣れる必要がある．

の程度であるとする．すなわち

$$\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0 \tag{2.81}$$

と仮定する．そこで $R(r)$ は

$$R(r) \sim Cr^s \qquad (r \to 0 \text{ のとき}) \tag{2.82}$$

の形だとしよう．これを動径方程式 (2.78) に代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}s(s+1)r^{s-2} + r^2V(r)r^{s-2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m}r^{s-2} = Er^s \qquad (r \to 0) \tag{2.83}$$

が得られる．この方程式の中の最低次のべきは r^{s-2} である．r^{s-2} の係数をゼロとおくことによって

$$s(s+1) = l(l+1)$$

が得られる．すなわち，$s = l$ または $s = -l-1$ である．原点で $1/r^{l+1}$ のようにふるまう方の解は排除しなければならない．なぜなら，それは $r = 0$ で，もともとのシュレーディンガー方程式 (2.72) の解とはなりえないからである*．したがって，許される動径波動関数は

$$R(r) \sim Cr^l \qquad (r \to 0 \text{ のとき}) \tag{2.84}$$

のようにふるまう．$l = 0$ の場合を除いて，これは原点でゼロになる．$l = 0$ に対しては $R(0) =$ 定数 である．

もしここで

$$R(r) = \frac{1}{r}u(r) \tag{2.84}$$

で定義される動径関数 $u(r)$ を導入すると，式 (2.78) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2u(r)}{\mathrm{d}r^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right]u(r) = Eu(r) \tag{2.86}$$

のように簡単化される．これは，r の範囲が $r \geq 0$ に制限された 1 次元のシュレーディンガー方程式にそっくりである．式 (2.84) から $u(r)$ は

$$u(r) \sim Cr^{l+1} \qquad (r \to 0 \text{ のとき}) \tag{2.87}$$

---

* ちょうど $R(r) = 1/r$ が，原点では $\nabla^2 R(r) = 0$ の解でないのと同様である．むしろ，$1/r$ はポアッソン方程式

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\rho(r)$$

の解になっている．ここで，$\rho(r)$ は，単位点電荷が原点にある電荷分布を表す．すなわち，$1/(4\pi\varepsilon_0 r)$ はこの電荷によるクーロン・ポテンシャルを表している．

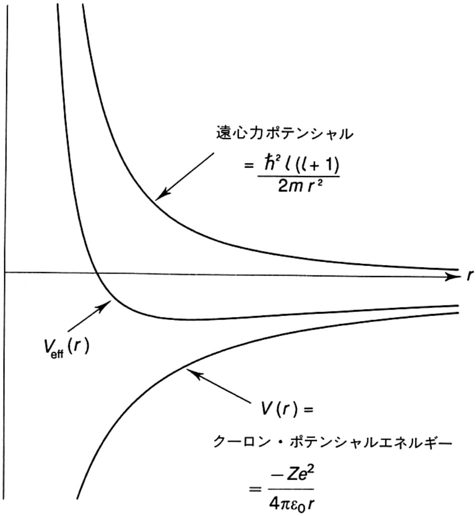


図 2.12　引力的クーロン・ポテンシャルと $l \geq 1$ の場合に対する有効ポテンシャル (2.89)

のようにふるまうので，境界条件

$$u_l(0) = 0 \qquad (\text{すべての } l \text{ で}) \tag{2.88}$$

を満たす.

式 (2.86) は有効ポテンシャル

$$V_{\rm eff}(r) = \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \tag{2.89}$$

を含んでいる．引力的なクーロン・ポテンシャルの場合を図 2.12 に示す．式 (2.89) の右辺の第 2 項 (それは $l \neq 0$ のときにのみ存在する) は，純粋に斥力的なポテンシャルで，r の減少とともに単調に増加し，$r \to 0$ で無限大になる．このことが，$u(r)$ の原点付近でのふるまい (2.87), (2.88) を説明する．$l \neq 0$ のとき，粒子は古典的に禁じられた領域，つまり $V_{\rm eff}(r) > E$ であるような領域には限定的にしか入り込めない．$V_{\rm eff}(r)$ が $r \to 0$ で無限大になるので，$u(0) = 0$ になるのである．この $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$ の項は遠心力ポテンシャル (あるいは遠心力障壁) とよばれるが,

これは

$$\frac{(\text{角運動量})^2}{2(\text{慣性モーメント})}$$

という形，つまり，回転軌道上にある粒子の遠心力エネルギーと同じ形をしているからである．

式 (2.86) を $u(r)$ に関して境界条件 $u(0) = 0$ のもとで解くことは，1 次元のシュレーディンガー方程式を解くことに非常によく似ている．もし，$V(r)$ が束縛状態を保持できるほど十分に引力的ならば，その束縛解を $u_{nl}(r)$ と書き，対応するエネルギー固有値を E_{nl} と書くことにする．ここで，l のおのおのの値に対して，E_{nl} はエネルギーの増加する順序

$$E_{0l} < E_{1l} < \cdots \qquad (l = 0, 1, \ldots) \tag{2.90}$$

に並べておく．このおのおのの解 $u_{nl}(r)$ に対応して，動径方程式 (2.78) は解

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) \tag{2.91}$$

をもち，そのエネルギー固有値は同じ E_{nl} となる．したがって 3 次元のシュレーディンガー方程式 (2.72) は，同じエネルギー固有値 E_{nl} に属する $(2l+1)$ 個の線形独立な固有関数

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \qquad (m = l, l-1, \ldots, -l) \tag{2.92}$$

をもつことになる．

$u_{nl}(r)$ は 1 次元の固有値問題の束縛状態解であり，そのエネルギーは式 (2.90) のような順番に並んでいるので，2.1 節の節定理が $u_{nl}(\boldsymbol{r})$ に適用でき，したがって同じ性質を $R_{nl}(r)$ も満たすことになる．すなわち，各 l の値に対して，$R_{0l}(r)$ は内部に節はなく，$R_{1l}(r)$ は 1 個の節をもち，という具合である．束縛状態が存在するかどうか，また何個存在するかは $V(r)$ に依存する．この状況は 1 次元の場合にたいへんよく似ている．$r \to \infty$ で $V(r) \to 0$ だとしよう．$E > 0$ に対してエネルギースペクトルは連続になる．すなわち，任意の正のエネルギーがとれるが，それらは束縛状態ではない．引力的なポテンシャルで $E < 0$ の場合には，スペクトルは離散的になる．一般には，$l\,(= 0, 1, \ldots)$ の各値に対して，束縛状態は有限個しかない．それが何個かは $V(r)$ の引力性の強さの度合による．l が増えるにつれ，式 (2.89) の有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(r)$ の引力性は弱まり，束縛状態の数は減少する．3 次元の引力的な角井戸型ポテンシャル の束縛された s 状態 $(l = 0)$ は問題 2.4 で導かれる．こ

のポテンシャルの $l > 0$ に対する束縛状態は，球ベッセル関数で書き表すことができる．

2.5.2 水 素 原 子

この節を終えるにあたって，水素的な系，すなわち，正の点電荷 Ze によるクーロン場のもとで運動する電子について簡単に議論しよう．$Z = 1$ の場合は水素原子そのものに相当し，$Z = 2, 3, \ldots$ の場合は，それぞれ $\mathrm{He}^+, \mathrm{Li}^{++}, \ldots$ などの 1 電子イオンに相当する．水素的な系は 2 体問題であり，厳密なあるいはきわめて正確な解が求められる．これには多体問題に特有の複雑さや近似の必要性がない．そういう理由から，水素的系は，非相対論的な量子力学，電子の相対論的理論 (ディラック方程式)，量子電磁気学 (電磁場の量子論 — 有名なラム・シフトの実験) を確立する上で鍵となる役割を果たした．さらに，水素的系の波動関数は，しばしば多電子原子に対する近似を行う上での基底関数として採用され，水素的系の状態やエネルギー準位に対する慣例的な呼称も，多電子原子の状態の呼称として採用されている．そういう理由から，ここでは導出は抜きにして，これらの慣例的な規約とその結果について説明しよう．

水素的系のシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.93}$$

である*.

引力的なクーロン・ポテンシャルは，$r \to \infty$ でかなりゆっくりとゼロに近づく．その結果として，角運動量量子数 l の各値に対して，(2.92) の形の束縛状態が無数に存在する．水素的系に対して，与えられた l の値に対応する動径関数 $R_{nl}(r)$ は，慣例的に $n = l+1, l+2, \ldots$ というラベルでよばれており，一般の場合の名づけ方 $n = 0, 1, \ldots$ とは異なっている．したがって，与えられた l の値に対して磁気量子数 m は $(2l+1)$ 個の異なる値 $m = l, l-1, \ldots, -l$ をとり，n は無数の値 $n = l+1, l+2, \ldots$ をとる．この事情は，量子数 (n, l, m) が

$$n = 1, 2, \ldots \tag{2.94a}$$

$$l = 0, 1, \ldots, (n-1) \tag{2.94b}$$

* ここで，電子の質量 m として，原子核の質量が有限であることを考慮して，換算質量を用いなければならない．この導出は，古典力学におけるのと同様である (問題 1.5 参照)．

$$m = l, l-1, \ldots, -l \tag{2.94c}$$

という値をとるといい表すと都合がいい．ここで，n を**主量子数**とよぶ．

水素的系のエネルギー準位は

$$E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right)\frac{Z^2}{n^2} \equiv -\mathrm{Ry}\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\frac{Z^2}{n^2}\mathrm{eV} \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{2.95}$$

で与えられる．ここでボーア半径 a_0 は

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.53\times 10^{-10}\mathrm{m} \tag{2.96}$$

で定義され，Ry は**リュードベリ** (Rydberg) とよばれるエネルギーの単位で，$1\,\mathrm{Ry} =$ $13.6\,\mathrm{eV}$ という値をもつ．(1Ry は基底状態にある原子水素のイオン化エネルギーである．)

これはある意味で予想外の結果である．エネルギー準位 (2.95) は，主量子数 n のみに依存し，l と m に関して縮退している．与えられた準位 E_n に対して，l と m は式 (2.95b), (2.95c) で与えられる範囲の値をとる．したがって

$$E_n\text{の縮退度} = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{2.97}$$

となる*.

分光学的表記法では，角運動量量子数が $l = 0, 1, 2, \ldots$ であり，主量子数が n であるような状態を (ns), (np), (nd), ... 状態などとよぶ．水素的系の基底状態は縮退のない (1s) 状態でそのエネルギーは E_1であり，(2s) と (2p) 状態は縮退しておりそのエネルギーは E_2である，などということがわかる．原子水素の最初のいくつかのエネルギー準位を図 2.13 に示す．これらの準位が l に関して縮退しているのは，非相対論的な水素的系に，つまり点クーロン・ポテンシャルの場合に特有なことであり，このポテンシャルから少しでもずれがあると縮退は解けてしまう．それに対して m に関する縮退は，すでに見たように，任意の中心力ポテンシャル $V(r)$ に対する一般的な性質なのである．

水素的系の動径波動関数は

$$R_{nl}(r) = \mathrm{e}^{-Zr/na_0}r^l(c_0 + c_1 r + \cdots + c_{n-l-1}r^{n-l-1}) \tag{2.98}$$

の形をしている．ここで $c_0, c_1, \ldots, c_{n-l-1}$ は実数の定数である．これらの関数は，原点付近で，予想通り r^l というふるまいをする．$R_{nl}(r)$ は $r \to \infty$ で 0 に近づく

* 今のところ，電子の内部自由度つまりスピンを無視している．もしこの自由度を考慮すると，各準位 E_n の縮退度は 2 倍になる．

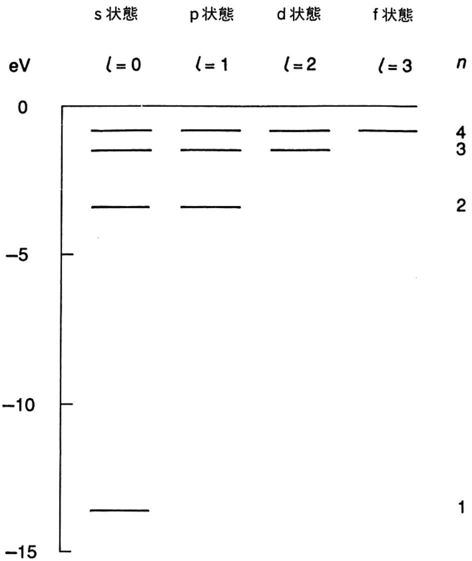


図 2.13　水素原子の最初のいくつかのエネルギー準位 E_n

が，そのふるまいは n が大きいほど緩やかである．このことは，大きな n をもった状態ほど緩やかに束縛されるということ，$|E_n|$ がより小さいという事実とつじつまがあう．式 (2.98) が多項式の因子を含むことが節定理の成立を保証している．動径関数 $R_{nl}(r)$ は，l が同じであっても主量子数の値が異なれば直交する．通常，動径関数の規格化は，式 (2.92) の完全な水素的波動関数 $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ が規格化されるように，つまり

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\psi^*_{nlm}(\boldsymbol{r})\psi_{n'l'm'}(\boldsymbol{r}) = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{2.99}$$

となるように行われる．最初の三つの動径関数は次のように与えられる．

$$\left.\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \\ R_{20}(r) &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\mathrm{e}^{-Zr/a_0} \end{aligned}\right\} \tag{2.100}$$

読者はこれらの関数の図を描いて，上で議論した一般的な性質をもっているかどうかを確かめてみよ．

2.6 運動量固有状態

運動量固有状態は次の固有値問題の解である．

$$\hat{\boldsymbol{p}}\psi(\boldsymbol{r}) \equiv -\mathrm{i}\hbar\nabla\psi(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.101}$$

任意の運動量ベクトル $\boldsymbol{p}$ に対して

$$\psi(\boldsymbol{r}) = 定数\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{2.102}$$

は運動量固有状態であり，その固有値は $\boldsymbol{p}$ であることがただちにわかる．したがって，運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$ は連続の固有値スペクトルをもつ．残念ながら，この固有状態 (2.102) に対する規格化積分

$$\int |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

は，全空間で積分すると発散してしまう．この困難は連続スペクトルに属する固有状態に特有なものである．これは系の状態が局在的でないときには常に起こる．平面波 (2.102) に対して，確率密度 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ は一定であり，粒子は空間のどの点でも同じ確率で見いだされる．実際には，波動が全空間に広がることは決してない．それを平面波として記述するのは一つの近似であり，そのため規格化が不可能になってしまったのである．この問題に対処するための二つの方法を以下で示す．

2.6.1 箱による規格化

連続的な固有値スペクトルの出現をまったく排除することも可能である．これは，系を大きいが有限の箱の中に入れて，その境界で波動関数に対する適当な境界条件を課すことで達成できる．系はこのとき局在的であり，以下で見るように離散的な固有値スペクトル を有する．現実の系は常に何がしかの程度で局在しているので，十分に大きな箱の壁の存在やそこでの境界条件は，系に対して大した影響を与えることはない．修正された局在した系によって，局在していない系をいくらでも近く似せることができる．

ここでは，一辺 L の立方体で系を囲むことにしよう．この領域は，

$$-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}, \quad -\frac{L}{2} \leq y \leq \frac{L}{2}, \quad -\frac{L}{2} \leq z \leq \frac{L}{2} \tag{2.103}$$

で定義される．この立方体の囲みの表面で，波動関数 $\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x, y, z)$ に周期境界条件

$$\psi\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) = \psi\left(\frac{L}{2}, y, z\right), \quad \text{etc.} \tag{2.104}$$

を課すことにする．

運動量固有状態は，境界条件 (2.104) を満たす式 (2.101) の解である．それらは

$$u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{2.105}$$

で与えられ，運動量固有値 $\boldsymbol{p}$ は，境界条件 (2.104) が満たされべきことから

$$\boldsymbol{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_1, n_2, n_3), \qquad (n_1, n_2, n_3 = 0, \pm1, \pm2, \ldots) \tag{2.106}$$

の形でなければならない．系を有限サイズの箱で囲むことにより，連続的な運動量固有値が離散的なスペクトル (2.106) に変換されたが，十分に大きな L に対しては連続スペクトルにいくらでも近づける．

ここで，運動量固有状態 (2.105) が正規直交関係 (1.29) を満たすことを容易に示せる．すなわち，

$$\int \mathrm{d}^3 u_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}) u_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \cdot \boldsymbol{r}/\hbar] = \delta_{\boldsymbol{p}\boldsymbol{p}'} \tag{2.107}$$

である．ここで，積分は立方体で囲まれた体積にわたって行う．以下，この項を通じて同様である．$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}'$ はどちらも固有値 (2.106) の中の値をとる．

立方体の囲みの内部で定義される任意の関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ は，指数関数項によるフーリエ級数に展開される．すなわち，

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum c_{\boldsymbol{p}} u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.108}$$

ここで，和はすべての運動量 (2.106) にわたってとられ，展開係数 $c_{\boldsymbol{p}}$ は

$$c_{\boldsymbol{p}} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} u_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.109}$$

で与えられる．式 (2.108)，(2.109) は一般の完全系による展開定理，つまり式 (1.31) および式 (1.32) を運動量固有状態に対して適用したものに相当する．

規格化された状態 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して，運動量の期待値は

$$\langle\hat{\boldsymbol{p}}\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \psi^*(\boldsymbol{r})(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.110}$$

で与えられる．この式に ψ に対するフーリエ展開 (2.108) とその複素共役 ψ^* に対する展開を代入し，正規直交関係 (2.107) を用いると

$$\langle \hat{\boldsymbol{p}} \rangle = \sum |c_{\boldsymbol{p}}|^2 \boldsymbol{p} \tag{2.111}$$

が得られる．この表式から

$$P(\boldsymbol{p}) = |c_{\boldsymbol{p}}|^2 = \left| \int \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} u_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r}) \right|^2 \tag{2.112}$$

は，状態 ψ にある粒子の運動量を測定したときに $\boldsymbol{p}$ という値を得る確率，と解釈できることがわかる．

★ 2.6.2 連続スペクトル

系が離散的な運動量スペクトルをもつように，箱の中に閉じ込めてしまうことが便利な場合はしばしばあるが，無限の領域を考える方がより自然であり，ここではそういう扱いをしよう．簡単のため，まず x 軸に沿った 1 次元の運動を考え，3 次元への拡張は最後に行う．

まず，運動量固有関数は

$$u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar} \tag{2.113}$$

で与えられる．この固有値スペクトルは連続的で $-\infty < p < \infty$ である．(規格化定数をこう選んだわけはすぐに明らかになる．) 現実の状態は，平面波とは違って常にある程度局在している．それは平面波の重ね合せに対応していて**波束**とよばれる．もし $\psi(x)$ が規格化可能な状態，つまり

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x |\psi(x)|^2 < \infty \tag{2.114}$$

であったとすると，その平面波の重ね合せの表現はフーリエ積分

$$\psi(x) = \int \mathrm{d}p \phi(p) \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}px/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \int \mathrm{d}p \phi(p) u_p(x) \tag{2.115}$$

で与えられる．振幅 $\phi(p)$ は，フーリエ逆変換

$$\phi(p) = \int \mathrm{d}x \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \int \mathrm{d}x u_p^*(x) \psi(x) \tag{2.116}$$

で与えられる．式 (2.115), (2.116) において，およびこの項を通じて，範囲を示していない積分は，$(-\infty, \infty)$ の範囲で行うことを意味する．

式 (2.115), (2.116) はわれわれの基本的な結果である．これらは離散的なスペクトルの場合の式 (2.108), (2.109) に対する連続スペクトル版になっている．もし，離散

的な場合との類推をさらに進めるなら，運動量固有状態に対する正規直交関係を導入しなければならない．この目的にために，式 (2.115) を式 (2.116) に代入し

$$\phi(p) = \int \mathrm{d}x u_p^*(x) \int \mathrm{d}p' \phi(p') u_{p'}(x) \tag{2.117}$$

積分の順序を入れ換えると

$$\phi(p) = \int \mathrm{d}p' \phi(p') \left[\int \mathrm{d}x u_p^*(x) u_{p'}(x) \right] \tag{2.118}$$

となる．ここで大括弧の中の積分は差 $(p' - p)$ のみの関数であることがわかる．この関数を $\delta(p' - p)$ と書くことにしよう．すなわち，

$$\delta(p' - p) = \int \mathrm{d}x u_p^*(x) u_p'(x) \tag{2.119}$$

そうすると，式 (2.118) は

$$\phi(p) = \int \mathrm{d}p' \phi(p') \delta(p' - p) \tag{2.120}$$

となる．

式 (2.120) の積分は，$\phi(p')$ の $p' = p$ での値を抽出する働きをしている．振幅 $\phi(p')$ はまったく任意の関数であるとしてよいので，式 (2.120) は，関数 $\delta(p' - p)$ が次の性質を満たすときにのみ成り立つ．

(i) $p' \neq p$ のとき

$$\delta(p' - p) = 0 \tag{2.121a}$$

(ii) $p' = p$ のとき $\delta(p' - p)$ は発散する．すなわち $\delta(0) = \infty$ であり，その発散の程度は次のようになる．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p' \delta(p' - p) = 1 \tag{2.121b}$$

式 (2.121) はディラックのデルタ関数$\delta(p' - p)$ を定義する．これらの式から，次の別の定義が導かれる．すなわち，$p' = p$ で連続な任意の関数 $f(p')$ と任意の区間 $p_1 < p' < p_2$ に対して

$$\int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}p' f(p') \delta(p' - p) = \left\{ \begin{array}{ll} f(p) & (p_1 < p < p_2 \text{ のとき}) \\ 0 & (p < p_1 \text{ または } p > p_2 \text{ のとき}) \end{array} \right\} \tag{2.122}$$

ここで δ 関数 $\delta(p' - p)$ は，$p' = p$ を中心とし面積がちょうど 1 のきわめて高くてきわめて狭いピークとしてイメージできる．図 2.14 には

$$\delta_\varepsilon(p' - p) = \begin{cases} \dfrac{1}{2\varepsilon} & (|p' - p| < \varepsilon \text{ のとき}) \\ 0 & (|p' - p| > \varepsilon \text{ のとき}) \end{cases}$$

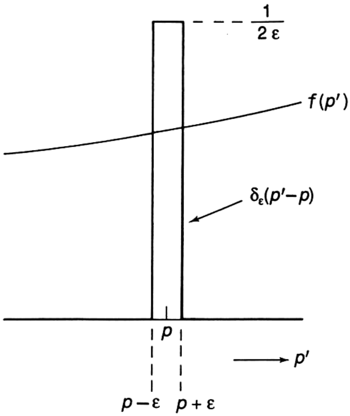


図 2.14 関数 $\delta_\varepsilon(p'-p)$ を用いたディラックの δ 関数の近似表現 (ε は十分小さいとする)

$$\begin{aligned} f(p')\delta_\varepsilon(p-p') &= f(p)/2\varepsilon \quad (|p'-p|<\varepsilon \text{ のとき}) \\ &= 0 \quad\quad\quad\;\; (|p'-p|>\varepsilon \text{ のとき}) \end{aligned}$$

ゆえに

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp' f(p')\delta_\varepsilon(p'-p) = f(p)$$

を描いてある．この関数は，十分に小さな ε の値に対して，式 (2.121) と式 (2.122) で与えられるディラックの δ 関数 $\delta(p'-p)$ の性質を，たいへんよく近似する．したがって，ディラックの δ 関数は，形式的に

$$\delta(p'-p) = \lim_{\varepsilon\to 0}\delta_\varepsilon(p'-p)$$

の極限関数として考えられる．

式 (2.119) から δ 関数に対する非常に有用な明示的な表現が得られる．平面波状態に対する式 (2.113) を式 (2.119) に代入すると

$$\delta(p'-p) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{i(p'-p)x/\hbar}$$

となる．ここで $x/\hbar$ のかわりに k と書き，また $(p'-p)$ のかわりに x と書くことにすると

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{ikx} \tag{2.123}$$

が得られる．

式 (2.119) は連続スペクトルに対応する固有関数に対して待ち望まれていた直交関係である．クロネッカーのデルタのかわりに，ディラックの δ 関数を含んでいる．明らかに通常のどんな数学的な関数も (2.121) の性質を満たすことはできない．これはとても異常な関数である．われわれがこの擬関数 (improper function) に行き着いたわけは，式 (2.117) から式 (2.118) に移るさいに，本来は許されない積分の順序の交換を行ったためである．実際の応用では，ディラックの δ 関数は常に積分記号の中に現れる．δ 関数の形式的な定義を用いてこの積分を実行するときには，再び積分の順序をもとに戻して数学的に正しい表式に立ち返ればよい．このようにして，純粋に形式的な δ 関数の演算が正当化される．実際には，δ 関数を利用することにより，解析が容易になり，連続スペクトルの場合と離散スペクトルの場合をまったく同じように扱うことができるという利点がある．

δ 関数を用いると，運動量の期待値が容易に計算できる．それは任意の規格化された状態 ψ に対して

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int \mathrm{d}x \psi^*(x) \left(-\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) \tag{2.124}$$

で与えられる． ψ と ψ^* に対するフーリエ変換 (2.115) とその複素共役の式を式 (2.124) に代入して直交関係 (2.119) を用いると

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int \mathrm{d}p\, |\phi(p)|^2 p \tag{2.125}$$

が得られる．この表式から，連続的な固有値スペクトルの場合の確率解釈として，先に得られた離散的な固有値スペクトルの場合の確率解釈 (2.112) に類似なものを得ることができる．

$$|\phi(p)|^2 \mathrm{d}p = \left| \int \mathrm{d}x u_p^*(x) \psi(x) \right|^2 \mathrm{d}p \tag{2.126}$$

は，規格化された状態 $\psi(x)$ にある粒子の運動量を測定した結果，その値が p と $p + \mathrm{d}p$ の範囲にある確率を与えている．もっと手短に言うと，表式 (2.126) は状態 $\psi(x)$ にある粒子の運動量分布なのである．式 (2.124) から式 (2.125) に変換したのと同様にして，規格化条件

$$\int \mathrm{d}x |\psi(x)|^2 = 1 \tag{2.127}$$

は，

$$\int \mathrm{d}p |\phi(x)|^2 = 1 \tag{2.128}$$

に変換できる．この関係式は確率分布 (2.126) が正しく 1 に規格化されていること

を示している．

これらの結果を 3 次元に拡張することは困難ではない．3 次元の δ 関数は

$$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z) \tag{2.129}$$

と定義され，性質 (2.121) と式 (2.122) の自明な拡張になっている．特に，$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_0$ で連続な任意の関数 $f(\boldsymbol{r})$ について，任意の 3 次元の積分領域 R に対して，

$$\int_R \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} f(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0) = \left\{\begin{matrix} f(\boldsymbol{r}_0) & (\boldsymbol{r}_0\text{が領域 }R\text{の内部にある場合}) \\ 0 & (\boldsymbol{r}_0\text{が領域 }R\text{の外部にある場合}) \end{matrix}\right\} \tag{2.130}$$

となる．

3 次元において，運動量固有状態は

$$u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{2.131}$$

となる．ここで，$\boldsymbol{p}$ は任意の値をとりうる．これらの固有状態に対して，式 (2.115), (2.116), (2.119), および式 (2.124)–(2.128) の 1 次元の結果に対応する結果を書き下すことは読者への宿題にする．

★ 2.7 調 和 振 動 子

調和振動 (harmonic oscillation) は，古典物理と量子物理のどちらにとっても基本的に重要なものである．安定な平衡状態にある系で，平衡点から少しずらしてやると，平衡点に向かって戻そうとする力が働く．通常この力は変位に比例する．これが**単純調和運動** (simple harmonic motion) のしるしである．質量 m の粒子が，平衡の位置から距離 x だけ変位したときに $-kx$ の復元力が働くものとすると (ここで k は定数である)， 運動方程式

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -kx \tag{2.132}$$

から単純調和運動がもたらされ，その**角振動数** (angular frequency) は

$$\omega = \sqrt{k/m} \tag{2.133}$$

となる．

この結果は，自由度が 1 より大きな系に対しても一般化できる．その場合には安定な平衡点からの小さな変位によって，系全体にわたる複雑に絡み合った振動が引き起こされる．座標を適当に選ぶことによって [そのようにして選ばれた座標は**基準**

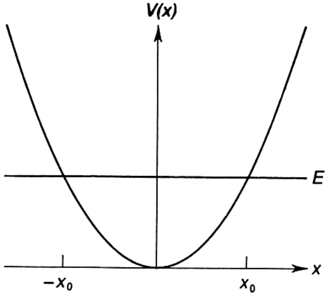


図 2.15　調和振動子ポテンシャル $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$．$\pm x_0$ はエネルギー E の粒子の転回点，すなわち古典的には粒子は領域 $|x|<x_0$ に束縛される．

座標 (normal coordinate) という名前で知られている]，系全体にわたる振動は，これらの**基準モード** (normal model) というものによって記述できる．すなわち，それぞれが特有の角振動数をもった独立な単純調和振動の重ね合せとして表現できるのである．たとえば，多原子分子や固体における原子の振動はこのようにして解析でき，それがこれらの系の熱容量や多原子分子の振動スペクトルを理解する基礎になっている*．

調和振動子 (harmonic oscillator) を量子力学的に扱うには，それに対するシュレーディンガー方程式を必要とする．古典的な方程式 (2.132) は，図 2.15 で示される放物線状のポテンシャル

$$V(x)=\tfrac{1}{2}kx^2=\tfrac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{2.134}$$

のもとでの質量 m の粒子の 1 次元の運動を表している．これに対応するシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\psi(x)=E\psi(x) \tag{2.135}$$

である．

古典的には，振動ポテンシャル (2.134) のもとで運動する粒子は常に束縛状態にある．もしそのエネルギーが E だとすると，粒子は $V(x)\le E$ であるような領域

* 特に，観測される熱容量の温度依存性を理解するためには，この節で与えられる調和振動子の量子力学的な取扱いが不可欠である．たとえば Mandl, chapter 6 参照．

に，つまり，古典的な転回点$-x_0$ と x_0 の間に束縛される．ここで

$$x_0 = \left(\frac{2E}{m\omega}\right)^{1/2} \tag{2.136}$$

である．

量子力学的にも，振動ポテンシャル (2.134) のもとでの粒子の運動は，常に束縛状態にある．2.1 節の議論からわかるように，波動関数 $\psi(x)$ は古典的には禁止されている領域 $x < -x_0$ および $x > x_0$，つまり $V(x) > E$ であるような領域にも侵入することができる．しかし，この領域で $\psi(x)$ は非振動的であり，$x \to \pm\infty$ でゼロに近づく．

有限の角井戸型ポテンシャルの場合には，2.1 節で学んだように束縛状態の波動関数は $x \to \pm\infty$ で指数関数的に減衰する．[式 (2.8a)，(2.8b) を比較せよ．] 振動ポテンシャル (2.134) の場合には，ポテンシャルは $x \to \pm\infty$ で無限大になるので，より急激な減衰が期待される．実際，直接代入することにより

$$\psi_0(x) = \mathrm{e}^{-\alpha^2 x^2/2} \tag{2.137}$$

は，

$$\alpha = (m\omega/\hbar)^{1/2} \tag{2.138}$$

ととると，シュレーディンガー方程式 (2.135) の解となり，その固有値は

$$E_0 = \tfrac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.139}$$

となる．波動関数 (2.137) は節をもたない．2.1 節で述べた節定理によると，式 (2.137) は，この振動ポテンシャルにおける粒子の最低エネルギーの状態を表していることになる．すなわち基底状態の波動関数になっている．確率解釈が成り立つためには，波動関数 (2.137) に適当な定数を掛けて規格化する必要があるが，しばらくは，規格化されていない波動関数を用いて議論することにする．

以下での記法を簡単にするために，無次元の量

$$\xi = \alpha x, \qquad \lambda = E/(\tfrac{1}{2}\hbar\omega) \tag{2.140}$$

を導入し，簡略な表記

$$\mathrm{D} \equiv \mathrm{d}/\mathrm{d}\xi \tag{2.141}$$

を用いよう．

$$\psi(x) = \psi(\xi/\alpha) = \phi(\xi) \tag{2.142}$$

とおくと，シュレーディンガー方程式 (2.135) は

$$(\mathrm{D}^2 + \lambda - \xi^2)\phi(\xi) = 0 \tag{2.143}$$

となり，基底状態の波動関数 (2.137) とエネルギー固有値 (2.139) は

$$\phi_0(\xi) = \mathrm{e}^{-\xi^2/2}, \qquad \lambda_0 = 1 \tag{2.144}$$

になる．

調和振動子のこれ以外の固有関数と固有値を求めるために，$(\mathrm{D}^2+\lambda-\xi^2)$ と $(\xi-\mathrm{D})$ の微分演算子に対する以下の恒等式から始めよう．任意の関数 $\phi(\xi)$ と任意のパラメター λ に対して

$$(\mathrm{D}^2 + \lambda - \xi^2)(\xi - \mathrm{D})\phi - (\xi - \mathrm{D})(\mathrm{D}^2 + \lambda - \xi^2)\phi = -2(\xi - \mathrm{D})\phi \tag{2.145}$$

が成り立つ．この恒等式を導くには，この式の左辺の微分を実行してみればよい．この恒等式で $\phi = \phi_n(\xi)$, $\lambda = \lambda_n$ とおいてみよう．ここで，$\phi_n(x)$ は振動子固有関数で，固有値 λ_n をもつとする．すなわち

$$(\mathrm{D}^2 + \lambda_n - \xi^2)\phi_n(\xi) = 0 \tag{2.146}$$

が成り立つとする．このとき恒等式 (2.145) は

$$[\mathrm{D}^2 + (\lambda_n + 2) - \xi^2](\xi - \mathrm{D})\phi_n(\xi) = 0 \tag{2.147}$$

に帰着する．この式とシュレーディンガー方程式 (2.143) を見比べることにより，関数 $(\xi - \mathrm{D})\phi_n(\xi)$ は固有値 $(\lambda_n + 2)$ に属する振動子固有状態であることがわかる．これを

$$\phi_{n+1}(\xi) = (\xi - \mathrm{D})\phi_n(\xi), \qquad \lambda_{n+1} = \lambda_n + 2 \tag{2.148}$$

と表すことにすれば，式 (2.147) は

$$(\mathrm{D}^2 + \lambda_{n+1} - \xi^2)\phi_{n+1}(\xi) = 0 \tag{2.149}$$

と書ける．

式 (2.148) は固有関数 ϕ_{n+1} と固有値 λ_{n+1} を ϕ_n と λ_n からつくる処方を与えている．式 (2.144) の基底状態の波動関数と基底状態エネルギーを出発点として，(2.148) を繰り返し適用すれば，振動子のすべての固有状態と固有値が次々と生成される．その固有関数は

$$\phi_n(\xi) = (\xi - \mathrm{D})^n \mathrm{e}^{-\xi^2/2} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.150}$$

であり，固有値は

$$\lambda_n = (2n + 1) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.151}$$

である．式 (2.140) から，これに対応するエネルギー固有値は

$$E_n = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.152}$$

で与えられる．これは，等間隔に並んだ準位の無限列であり，隣り合った準位の間隔は $\hbar\omega$ である．固有関数 (2.150) がすべての振動子固有関数の完全系をなすことを示せる．

$(\xi - \mathrm{D})^n$ を $\mathrm{e}^{-\xi^2/2}$ に演算し，式 (2.150) によって関数 $\phi_n(\xi)$ をつくると，この指数関数に ξ の n 次の多項式が掛かったものができる．すなわち，式 (2.150) を次の形に書き換えることができる．

$$\phi_n(\xi) = (\xi - \mathrm{D})^n \mathrm{e}^{-\xi^2/2} = \mathrm{e}^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{2.153}$$

これがエルミート多項式 $H_n(\xi)$ を定義する．最初のいくつかを示す．

$$\left.\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, & H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned}\right\} \tag{2.154}$$

最初の三つの振動子固有関数 (2.153) を図 2.16 に示す．これらの曲線は節定理を目に見せてくれるとともに，固有関数が偶関数と奇関数に分かれることも明らかにしてくれる．このことは式 (2.153) から，より一般的に理解できる．この式において ξ を $-\xi$ に置き換え (したがって，D も $-$D に置き換え) ると，

$$\phi_n(-\xi) = (-1)^n \phi_n(\xi), \qquad H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi) \tag{2.155}$$

であることがわかる．すなわち，$\phi_n(\xi)$ と $H_n(\xi)$ はどちらも，$n = 0, 2, 4, \ldots$ か $n = 1, 3, 5, \ldots$ かに応じて，偶関数か奇関数になっている．振動子状態 (2.153) がこのように偶関数と奇関数に分かれるのは，もともとの振動子ポテンシャル (2.134) が x の (したがって ξ の) 偶関数であることによる．このことは，前に 1 次元の角井戸型ポテンシャルの束縛状態を議論するときにすでに述べた．

固有関数に関する一般理論 (1.2 節) により，振動子固有関数 (2.153) は互いに直交している．しかし，それらは 1 に規格化されてはいない．ここでは規格化を導くことはせず，結果のみを述べることにしよう*.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \psi_m(x) \psi_n(x) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\xi \phi_m(\xi) \phi_n(\xi) = \delta_{mn} \frac{2^n n! \sqrt{\pi}}{\alpha} \tag{2.156}$$

---

* この結果やエルミート多項式のもつ他の性質を導くために，たとえば，Arfken, pp.712–717，あるいは Merzbacher, secton 5.3 参照.

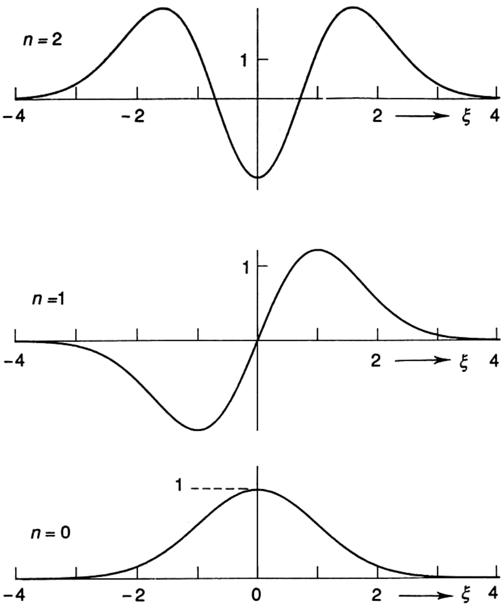


図 2.16　最初の三つの振動子固有関数 $\phi_n(\xi) = \mathrm{e}^{-\xi^2/2}H_n(\xi)$ $(n = 0, 1, 2)$

となることを示すことができる．したがって，規格化された固有関数は

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \tag{2.157}$$

を用いて $C_n\psi_n(x)$ で与えられる．

この節を終わるにあたって，エルミート多項式のいくつかの有用な性質を述べておこう．振動子固有値と固有関数 (2.151),(2.153) をシュレーディンガー方程式 (2.143) に代入することによって，エルミート多項式が満たすべき微分方程式を導くことができる．

$$(\mathrm{D}^2 - 2\xi\mathrm{D} + 2n)H_n(\xi) = 0 \tag{2.158}$$

$H_n(\xi)$ に対する定義 (2.153) は，より通常の定義

$$H_n(\xi) = (-1)^n \mathrm{e}^{\xi^2} D^n \mathrm{e}^{-\xi^2} \tag{2.159}$$

と等価であると証明できる (問題 2.10 参照).

最後に，エルミート多項式を扱うときに便利な漸化式を二つあげておこう．

$$\xi H_n(\xi) = \tfrac{1}{2}H_{n+1}(\xi) + nH_{n-1}(\xi) \tag{2.160}$$

$$\mathrm{D}H_n(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi) \tag{2.161}$$

問　題

2.1 1 次元の角井戸型ポテンシャル

$$V(x) = 0 \quad (|x| < a \text{ のとき}), \qquad V(x) = \infty \quad (|x| > a \text{ のとき}) \tag{2.162}$$

中を運動する粒子が，時刻 $t = 0$ に状態

$$\psi(x) = [\phi_1(x) + \phi_2(x)]/\sqrt{2}$$

にあるとする．ここで，$\phi_n(x)$ は式 (2.25) で与えられている．時刻 t における波動関数はどうなるか？

時刻 t において粒子が $0 < x < a$ および $-a < x < 0$ にある確率 $P_+(t)$ と $P_-(t)$ をそれぞれ計算せよ．これらの確率の時間依存性に対する解釈を与えよ．

2.2 上の問題で，井戸の真ん中に高さが V_0 で幅が $2b$ のポテンシャル障壁を置いたとすると，すなわち，ポテンシャル (2.162) を

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & (|x| < b) \\ 0 & (-a < x < -b \text{ および } b < x < a) \\ \infty & (|x| > a) \end{cases} \tag{2.163}$$

に置き換えたとすると，前の結果がどう変るか，定性的に議論せよ．ただし，障壁の高さ V_0 はポテンシャル (2.163) の最低の二つのエネルギー準位 E_1 と E_2 に比べてずっと高いと仮定せよ．特に，$V_0 \to \infty$ の極限を考察せよ．この場合には，正確な解を容易に書き下すことができる．

2.3 2.1 節において，角井戸型ポテンシャル (2.1) 中の粒子の奇の束縛状態を見いだすのに，図式解法を展開した．このポテンシャルの偶の束縛状態に対する同様の手続きを導け．奇の束縛状態のときとは異なり，偶の束縛状態は少なくとも一つは存在することを示せ．

2.4 3 次元角井戸型ポテンシャル

$$V(r) = -V_0(<0) \quad (r < a \text{ のとき}), \qquad V(r) = 0 \quad (r > a \text{ のとき}) \tag{2.164}$$

における角運動量ゼロの粒子のエネルギー固有関数と固有値を求めよ．[波動関数は，$r = a$ において，ψ と $\partial\psi/\partial r$ の連続の条件を満たさなければならない．式 (2.11a), (2.11b) 参照．]

2.5 重陽子で，中性子と陽子を束縛する働きをする核力は，非常におおざっぱには，角井戸型ポテンシャル (2.164) で表すことができる．力の到達距離 a は，近似的に π 中間子のコンプトン波長 $\hbar/\mu c$ の程度である (π 中間子 の質量は，陽子の質量を $M \approx 1000\,\mathrm{MeV}$ として $\mu \approx M/7$ である)．重陽子の基底状態は s 状態であり，束縛エネルギーは $\mathcal{E} = 2.2\,\mathrm{MeV}$ である．$\mathcal{E} \ll V_0$ であることを仮定して，V_0 を計算せよ．(この仮定は，$V_0 \gg \mathcal{E}$ であることが見いだされれば正当化される．) このことから，$V_0 a^2 \approx \pi^2\hbar^2/4M$ であることを示せ．

2.6 1 次元のポテンシャル障壁 (2.27) に対して，粒子のエネルギー E が，障壁の高さ V_0 より小さい場合に，透過波の振幅 C と入射波の振幅 A の比を表す式 (2.37) と，透過係数および反射係数の式 (2.38) を導け．

2.7 質量 m とエネルギー E の粒子のビームが，ポテンシャル階段

$$V(x) = 0 \quad (x < 0), \qquad V(x) = V_0(> 0) \quad (x > 0)$$

に，x 軸の正の向きに入射する．透過および反射係数を，(a) $E > V_0$, (b) $E < V_0$ のそれぞれの場合について計算せよ．

2.8 規格化された状態 $\psi(\boldsymbol{r}) = (x+iy)f(r)/\sqrt{2}$ にある粒子に関して，角運動量の x 成分の測定をした結果が $\hbar, 0, -\hbar$ になる確率 $P(\hbar m), m = 1, 0, -1$ をそれぞれ計算せよ．

2.9 (3 次元振動子 として知られる) ポテンシャル $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ 中を運動する質量 m の粒子のエネルギー準位は，1 次元振動子のエネルギー準位から導くことができる．それは，ポテンシャル $V(r)$ に対するシュレーディンガー方程式は，デカルト座標で表すと変数分離型になるからである．3 次元振動子のエネルギー準位スペクトルを求め，さらに最低の三つのエネルギー準位の縮退度を求めよ．

$V(r)$ は中心力ポテンシャルなので，3 次元振動子のエネルギー固有状態は角運動量の固有状態になるように選ぶことができる．上の三つの最低エネルギー準位に対する角運動量量子数 l の値を求め，対応する固有状態の波動関数を求めよ．

2.10 エルミート多項式 $H_n(\xi)$ の定義 (2.159) を，式 (2.153) より導け．**ヒント**：任意の関数 $f = f(\xi)$ に対して

$$D(f\,\mathrm{e}^{-\xi^2/2}) = \mathrm{e}^{-\xi^2/2}(D-\xi)f \tag{2.165}$$

を容易に示せる．

2.11 2.6.2 項の結果を用いて，水素原子の基底状態における電子の運動量分布関数を求めよ．運動量の大きさが p と $p + \mathrm{d}p$ の間に入る確率はどれだけか？ 水素原子の基底状態の波動関数は

$$\psi(r) = \mathrm{e}^{-r/a_0}/\sqrt{\pi a_0{}^3}$$

であり，a_0 はボーア半径である．

3

多種類のオブザーバブル

古典的に系を記述する場合，原理的には常にすべてのオブザーバブルに関する完全な情報を得ることができる．たとえば，中心力ポテンシャル中を運動する粒子の場合，どの瞬間においても，その粒子の位置座標 $\boldsymbol{r}$ と運動量座標 $\boldsymbol{p}$ や角運動量 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\wedge\boldsymbol{p}$ の各成分などを知ることもできる．だが，2.3 節で角運動量の議論をしたさいに，量子力学においてはもはやそのようなことは不可能であることを学んだ．たとえば $\boldsymbol{l}^2$ と l_z については同時に知ることができるが，l_z と l_x については不可能である．測定は必然的に系との相互作用をもたらす，つまり系をかき乱すことになる．古典的には，この種の擾乱は (原理的には) いくらでも小さくできる．量子力学的には，すなわち原子のスケールにおいては，測定は一般に不可避な擾乱そのものである．シュテルン–ゲルラッハ磁石を使って l_x を測定すると，原子の状態は必然的に l_x の固有状態のうちのいずれかになり，l_z について事前に得たどんな知識も消え失せてしまう．量子力学においては，系のオブザーバブルのある 1 組は，同時に正確な知識が得られるオブザーバブルの組，すなわち併立する*オブザーバブル (compatible observables) の組か，それが不可能な，すなわち併立しない (incompatible) オブザーバブルの組かに分類できる．併立するオブザーバブルについては，3.1 節で考察する．系のハミルトニアンと併立するオブザーバブルは特に注目に値する．これについては 3.2 節でお目にかけよう．併立しないオブザーバブルの組に関しては次の疑問が生じる．すなわち，それらのオブザーバブルをどの程度の正確さでなら同時に知ることができるのか？ この問への答は不確定性原理によって与えられる．これは 3.3 節の主題

* (訳注) ふつうは「両立する」と訳される．「両立する」という言葉は二つのものを対比していうニュアンスが強いが，三つ以上の量の間の compatibility を議論する場合も含めたいので，以下では「併立する」という訳語を用いる．

である．

3.1 併立するオブザーバブル

2.3 節で角運動量について議論したとき，球面調和関数

$$Y_l^m(\theta, \phi) \qquad (m = l, l-1, \ldots, -l; \quad l = 0, 1, \ldots)$$

は，角運動量に関する演算子 $\boldsymbol{l}^2$ および l_z の同時固有関数であり，完全系をなしていることがわかった．この共通の固有状態では，$\boldsymbol{l}^2$ と l_z の両方が確定値をとる．それに対し，l_z と l_x は併立しない組み合せ であり，この両者は共通な固有状態の完全系をもたない．

ここでこの考え方を一般化して，系の二つのオブザーバブル A と B が併立するとは，両者が同時固有関数 ψ_{abk} の正規直交完全系をもつことだと定義しよう．すなわち，

$$A\psi_{abk} = a\psi_{abk}, \qquad B\psi_{abk} = b\psi_{abk} \tag{3.1}$$

ここで，A の固有値を a (その値は $a', a'', \ldots$ などをとる)，また B の固有値を b (その値は $b', b'', \ldots$) と記した．指標 k は縮退した場合に対応するためである．A と B の値がそれぞれ a と b であるような線形独立な固有関数がいくつも存在することが可能であり，それらを区別するために $k = 1, 2, \ldots$ の指標を用いる．もし固有値 a および b をもつ状態が唯一ならば，指標 k ($= 1$ のみである) は余分であり，そのときは ψ_{ab} と書くことにする．縮退のある場合，特定の値 a と b に属する固有関数 $\psi_{abk}, k = 1, 2, \ldots$ は，常に正規直交になるように選ぶ．A または B の，異なる固有値に属する固有関数は直交するが，これは一般定理からの帰結である [式 (1.23) 参照]．

状態 ψ_{abk} にある系で，オブザーバブル A と B は正確な値 a と b をもっている．1.2 節の定式化に従うと，より一般的な言い方ができることを示そう．任意の状態 ψ にある系に対して，A を測定すると a' という値が得られ，その後ただちに B を測定すると b' という値が得られたとする．その結果，系の状態は，再度ただちに A または B を測定するとまた同じ値 a' や b' が得られるようになっている．つまり，最初の 2 回の測定の後には，A と B の値についての知識を同時に得ていることになる．2 回の測定とか再測定が「ただちに」行われるというただし書きは，これら

の測定の間に，運動方程式に従った系の状態の変遷によってオブザーバブルの値が変化しないことを保証するためである．

この結果を確かめるために，系の一般の状態 ψ を完全系 ψ_{abk} で展開しよう*．

$$\psi = \sum_a \sum_b \sum_k c_{abk}\psi_{abk} \tag{3.2a}$$

状態が ψ であるとき，系のにオブザーバブル A を測定したところ a' という値 (それは A の固有値のどれかでなければならない) が得られたとすると，系の状態は

$$\psi' \propto \sum_b \sum_k c_{a'bk}\psi_{a'bk} \tag{3.2b}$$

となる．この比例定数は ψ' の規格化条件によって定まる．結果 (3.2b) は基本仮定 (1.45), (1.46) の帰結である．同様にして，この状態 ψ' にある系に対して B を測定した結果，b' という値が得られたとすると，系の状態は

$$\psi'' \propto \sum_k c_{a'b'k}\psi_{a'b'k} \tag{3.2c}$$

になっている．ここで ψ'' は A と B の同時固有関数で，それぞれの固有値は a' と b' である．状態 ψ'' にある系に対して，再度 A または B を測定したとすると，それぞれ必ず a' または b' という値が得られる．このように，併立可能なオブザーバブルについて，その両方の値を同時に知ることが常に可能である．

二つのオブザーバブルが併立可能かどうかの判定規準として，それらが共通の固有関数の完全系を有することをあげた．しかし，これはあまり実用的ではない．われわれが楽をできることになるのはオブザーバブルに関するある一般定理のおかげである．まったく一般的に，二つの演算子 A と B の**交換子** (commutator) を

$$[A, B] \equiv AB - BA \tag{3.3}$$

で定義する．交換子がゼロになる，つまり

$$[A, B] = 0 \tag{3.4a}$$

であるような 二つの演算子は，交換可能あるいは可換な (commuting) 演算子といわれる．ここで，二つのオブザーバブル A と B は，これらが可換なとき，またそのときに限り，同時固有関数の正規直交完全系をもつ，という定理を証明できる．

この証明はこの節の最後にまわし (読みとばしてもかまわない)，そのかわり，ここではこの定理からの帰結について議論しよう．この定理は，二つのオブザーバブ

* ここでは固有関数の離散的な集合を扱っていると仮定している．つまり A と B の固有値，および k のとりうる値が離散的な集合をなすと仮定している．

ル A と B は，それらが可換なら併立し，またその逆も成り立つことを主張している．もし，A と B が交換しない

$$[A, B] \neq 0 \tag{3.4b}$$

なら両者は併立しない．さらに，この定理は二つ以上のオブザーバブルに対して一般化することができる．もし $A_1, A_2, \ldots, A_n$ が可換なオブザーバブルならば，つまり

$$[A_r, A_s] = 0 \qquad (r, s = 1, \ldots, n)$$

ならば，これらのオブザーバブルは，同時固有関数の正規直交完全系をもつ．すなわち，これらは併立する．またその逆も成り立つ．これは非常に強力な結果である．というのは，固有関数が求まりそうもないほど非常に込み入った場合でも，交換子の計算は容易にできるからである．

この結果を活用するには，いくつかの簡単な交換子の性質が必要になる．A, B, C を任意の演算子として，以下の恒等式が容易に証明される．

$$[A, B] = -[B, A] \tag{3.5a}$$

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C] \tag{3.5b}$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \tag{3.5c}$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \tag{3.5d}$$

式 (3.5d) はヤコビの恒等式として知られている．式 (3.5c) では因子の順序を守らなければならない．というのは，一般に可換でない演算子を扱っているからである．式 (3.5c) から，A は $A^2 = AA$ と可換なこと，また，より一般に A^n と可換なことが導かれる．このことから，べき級数に展開可能な任意の関数 $f(x)$ に対して，演算子

$$f(A) = c_0 + c_1 A + C_2 A^2 + \cdots$$

を定義することができ，$f(A)$ は A と可換なこと

$$[f(A), A] = 0 \tag{3.5e}$$

がいえる．

ここで，いくつかの例を示そう．自由粒子のハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

は $\hat{\boldsymbol{p}}$ と可換である．したがって，運動量固有関数

$$u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \propto \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$$

はまたエネルギーの固有関数でもあり，その固有値は $E = \boldsymbol{p}^2/2m$ である．このことはシュレーディンガー方程式から直接確かめることができる．

位置座標 $\boldsymbol{r}$ (その成分は $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) と運動量座標 $\boldsymbol{p}$ (その成分は $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$, $p_3 = p_z$) は交換関係

$$[x_r, x_s] = 0, \quad [p_r, p_s] = 0 \qquad (r, s = 1, 2, 3) \tag{3.6a}$$

$$[x_r, p_s] = \mathrm{i}\hbar\delta_{rs} \qquad (r, s = 1, 2, 3) \tag{3.6b}$$

を満たす．これらは簡単に導くことができる．たとえば，$p_r = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x_r$ を用いると，任意の関数 $\psi = \psi(\boldsymbol{r})$ に対して

$$\begin{aligned}[x_r, p_s]\psi &= x_r\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x_x}\right) + \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_s}(x_r\psi) \\ &= \mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial x_r}{\partial x_s}\right)\psi = \mathrm{i}\hbar\delta_{rs}\psi\end{aligned}$$

である．この関係は任意の関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して成り立つので，演算子としての恒等式 (3.6b) が従う．交換関係 (3.6) の N 粒子に対する一般化は，式 (1.68) から容易に得られる．

次に，粒子の角運動量 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ について考えよう．式 (2.43c) と式 (2.44) から，$l_z = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial\phi$ であり，$\boldsymbol{l}^2$ は $\partial^2/\partial\phi^2$ を通じてしか ϕ に依存しないことがわかる．したがって，任意の関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して

$$\{(\boldsymbol{l}^2)l_z - l_z(\boldsymbol{l}^2)\}\psi(\boldsymbol{r}) = 0$$

が成り立ち，その結果

$$[\boldsymbol{l}^2, l_z] = 0 \tag{3.7}$$

が成り立つ．$\boldsymbol{l}^2 = {l_x}^2 + {l_y}^2 + {l_z}^2$ だから，対称性から式 (3.7) はまた

$$[\boldsymbol{l}^2, l_x] = [\boldsymbol{l}^2, l_y] = 0 \tag{3.7a}$$

であること，さらに一般的に，$\boldsymbol{l}$ の任意の方向への成分が $\boldsymbol{l}^2$ と可換であることを意味する．しかし一方では，各成分 l_x, l_y, l_z は相互には可換でない．すなわち

$$[l_x, l_y] \neq 0 \tag{3.8}$$

である (問題 3.1 参照)．したがって，$\boldsymbol{l}^2$ と $\boldsymbol{l}$ の任意の 1 成分のみが併立する．2.3 節では，固有関数のあらわな形からこの結果を得た．

中心力ポテンシャル $V(r)$ 中の単一粒子に対するハミルトニアンは

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(r) \tag{3.9}$$

で与えらる．$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ に対する交換関係 (3.6) を用いると，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ のどちらも H とは併立しないことがことがわかる．これは実に明らかである．まず，エネルギー固有関数は，空間のどの領域でも粒子を発見する確率密度を与えるような波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ である．さらに，$V(r) \equiv 0$ である場合を除いて，H の固有関数は平面波とはならない．式 (2.73) と (2.44) が成り立つので，ハミルトニアン (3.9) は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + V(r) + \frac{\boldsymbol{l}^2}{2mr^2} \tag{3.10}$$

と書くことができる．式 (2.44) の $\boldsymbol{l}^2$ は，θ と ϕ に依存するが r には依存しないので，任意の動径関数 $f(r)$ に対して

$$[f(r), \boldsymbol{l}^2] = 0 \tag{3.11}$$

であり，したがって式 (3.10) より

$$[H, \boldsymbol{l}^2] = 0 \tag{3.12}$$

となる．式 (3.10) と $[\boldsymbol{l}^2, l_z] = 0$ から，$l_z = -\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial\phi$ もまた H と可換である．すなわち，

$$[H, l_z] = 0 \tag{3.13}$$

というわけで，$H, \boldsymbol{l}^2, l_z$ は併立する．ここでも l_z のかわりに $\boldsymbol{l}$ の他のどれかの成分を用いてもかまわない*．これらの結果は任意の中心力ポテンシャルに対して成り立つ．2.5.1 項では，同じ結果を，角運動量の固有関数のあらわな形を用いて導いた．

さていよいよ，系の状態をどうやって決定するかという疑問に答えることができる．上で，オブザーバブル A の測定によって，a' という結果が得られ，系が式 (3.2b) の形の状態 ψ' に限定される様子がわかった．もし a' が縮退していなければ，これで状態は完全に決定される．もし a' が縮退した固有値ならば，A と併立する第二のオブザーバブル B の測定を行うことにより，b' という結果を得て系はより制限された式 (3.2c) の形の状態 ψ'' に限定される．もし，同じ固有値の組 a' と b' に対していくつもの固有関数が存在するときは，上記と同様の手順を繰り返して，A および B と併立し，また相互にも併立するようオブザーバブル $C, D, \ldots,$ をさらに測定していく．その各段階ごとに，式 (3.2a), (3.2b) などの波動関数における項の数は減っていく．やがて，最後に相互に可換な演算子の組 $A, B, \ldots, Q$ に到達し，こ

* このことを最も簡単に結論するには，中心力ポテンシャル $V(r)$ をもつハミルトニアン $H = \boldsymbol{p}^2/2m + V(r)$ は球対称だという事実に注目するとよい．つまり，どの方向も特別視されない．したがって，式 (3.13) は，H と $\boldsymbol{l}$ の任意の成分は可換なことを意味する．

れらのオブザーバブルの任意の与えられた固有値の組 $a', b', \ldots, q'$ に対して，同時固有関数がたった一つ存在する．このような1組のオブザーバブルを，間をあけずに引き続いて測定すると，系の状態を完全に決定できる．オブザーバブルのこのような組のことを，可換なオブザーバブルの完全系または最大の組とよぶ．たとえば，水素原子では，$H, \boldsymbol{l}^2, l_z$ がそのような組をなす．(2.5.2項参照．ここでは電子のスピンは無視している．もしそれを考慮に入れると，最大の組を得るには，さらにオブザーバブルとしてスピンの一成分も含めなければならない．）可換なオブザーバブルの一つの完全系 $A, B, \ldots, Q$ が与えられたとき，いつでも可換な演算子 $f_1(A)$, $f_2(B)$, $f_3(A, B), \ldots$ の追加が可能である．ここで f_1, f_2, $f_3, \ldots$ は任意の関数である．しかしこうしても，系の状態に関して何ら新たな情報が付加されるわけではなく，演算子が単に重複しているだけである．他方，この最大の組は，それと併立するオブザーバブルの値のみを決定できる．さらに，ある系が与えられたとき，可換な演算子の完全系ではあるが，相互には併立しないような組が一般にはいくつも存在しうる．上で言及した水素原子の場合でいうと，$H, \boldsymbol{l}^2, l_z$ のうち，l_z を l_x や l_y に置き換えたとしても，それらはまた別の併立するオブザーバブルの組をなす．

★ 3.1.1 オブザーバブルの併立性と可換性

さてここで，81ページで言及した定理を導こう．それは，二つのオブザーバブル A, B は，可換なとき，そしてそのときに限り併立する，というものである．

(i) A と B の同時固有関数の完全系が存在すると仮定しよう．これらを $\psi_1, \psi_2, \ldots$ とし，それぞれ固有値 $a_1, a_2, \ldots$ および $b_1, b_2, \ldots$ をもつとする．そうすると，

$$[A, B]\psi_n = (AB - BA)\psi_n = (a_n b_n - b_n a_n)\psi_n = 0 \tag{3.14}$$

となる．ψ_n は完全系をなすので，系の任意の状態 ψ は

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

と展開できる．式 (3.14) より

$$[A, B]\psi = 0$$

となり，この式が任意の状態 ψ に対して成り立つことから

$$[A, B] = 0$$

が導かれる．

(ii) A と B が可換であると仮定しよう．もし ψ_a が A の固有関数であり固有値 a をもつとすると，

$$AB\psi_a = BA\psi_a = aB\psi_a \tag{3.15}$$

である．したがって，$B\psi_a$ も同じ固有値 a をもつ A の固有関数である．

もし a が縮退のない固有値なら，$B\psi_a$ は ψ_a の定数倍になっているはずだ．すなわち，

$$B\psi_a = b\psi_a \tag{3.16}$$

ここで，b はある定数である．つまり，ψ_a は B の固有関数で，その固有値は b ということになり，したがって，A と B の同時固有関数になる．このことから，A のすべての固有値に縮退のない場合には，共通固有関数の完全系が存在することが証明される．それは対応する A の固有関数が完全系をなしているからである．

もし，固有値 a が縮退しているとすると，式 (3.15) は成り立つが (3.16) までは導けない．仮に a が ν (ニュー) 重に縮退しているとし，$\psi_{ak}(k = 1, 2, \ldots, \nu)$ が，この固有値に属する A の ν 個の正規直交固有関数であるとしよう．任意の線形結合

$$\psi_a = \sum_{k=1}^{\nu} c_k \psi_{ak} \tag{3.17}$$

も固有関数になっている．ここで，式 (3.17) の係数 $c_1, c_2, \ldots, c_\nu$ を適当に選ぶことによって，ψ_a はまた B の固有関数にもできることを示そう．すなわち，

$$B\sum_{k=1}^{\nu} c_k \psi_{ak} = b\sum_{k=1}^{\nu} c_k \psi_{ak}$$

この式と ψ_{al} $(l = 1, \ldots, \nu)$ のスカラー積を計算すると

$$\sum_{k=1}^{\nu} c_k \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi_{al}^* B\psi_{ak} = b\sum_{k=1}^{\nu} c_k \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi_{al}^*\psi_{ak} \qquad (l = 1, \ldots, \nu) \tag{3.18}$$

が得られる[†]．式 (3.18) の右辺の積分は，ψ_{ak} が正規直交であることから，クロネッカーのデルタ δ_{lk} に等しくなる．

$$B_{lk} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi_{al}^* B\psi_{ak}$$

† 簡単のため，スカラー積として，1 粒子波動関数のもの $\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \ldots$ を用いた．この議論を一般化することは容易である．スピンのない多粒子の系に対しては，スカラー積を一般化したもの

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \psi_{al}^*(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N)\psi_{ak}(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N)$$

などに置き換えるだけでよいのは，1.4 節で議論した通りである．スピンをもった粒子についてスカラー積を適切に一般化することは後で議論する

という表記を導入すると，式 (3.18) は

$$\sum_{k=1}^{\nu}(B_{lk} - b\delta_{lk})c_k = 0 \qquad (l = 1, \ldots, \nu) \tag{3.19}$$

と書ける．$c_1, \ldots, c_\nu$ を未知数とするこの ν 個の連立した同次方程式の組は，係数行列式がゼロのとき，つまり

$$\det(B_{ik} - b\delta_{ik}) = 0 \tag{3.20}$$

のときにのみゼロでない解をもつ．これは b に関して次数 ν の多項式であり，その解が B の固有値となる．この各固有値について，式 (3.19) の解が対応する固有関数 (3.17) を与える．これらは A と B の共通固有関数になっており，これによって縮退した場合に上記の定理が証明された．

3.2 運動の定数

古典物理の基本的な特色の一つに保存則の存在がある．たとえば，中心力ポテンシャルの中で運動する粒子の場合，エネルギーと角運動量が保存する．同様の結果が，これからみるように量子力学でも成り立つ．オブザーバブル A が系の運動の恒量または**運動の定数** (constant of the motion) であるとは，次の条件を満たすことであると定義する．

(i) A は系のハミルトニアン H と併立する．すなわち，

$$[A, H] = 0 \tag{3.21}$$

および

(ii)

$$\frac{\partial A}{\partial t} = 0 \tag{3.22}$$

この (ii) の条件は，オブザーバブル A があらわな時間依存性をもたないことを表す．われわれが扱うたいていのオブザーバブルはこのタイプである．例として，粒子の位置座標と運動量座標 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}$ や角運動量 $\boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ などをあげることができるし，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ のみの関数であるようなすべてのオブザーバブルもこのタイプである．粒子の位置や運動量の変化が，時間に依存しない演算子 $\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{p}$ によって記述できるのは意外かもしれないが，これは次のように説明される．われわれの量子力学の定式化では，

系の時間発展は時間依存性をもった波動関数によって記述される．たとえば，$\langle \boldsymbol{r} \rangle$ や $\langle \boldsymbol{p} \rangle$ の時間依存性は，すぐにわかるように，この期待値の表式に入ってくる波動関数の時間依存性に由来する．一方，磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもち，時間的に変動する磁場 $\boldsymbol{B}(t)$ の中で運動する粒子の相互作用エネルギーは $-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}(t)$ と表され，したがって，その項を含んだハミルトニアンは時間にあらわに依存することになる．すなわち，$H = H(t)$ となる．

上の二つの条件 (3.21) および (3.22) を満たすオブザーバブル A には次の重要な性質がある．すなわち，系の**任意の**状態に対して，その期待値 $\langle A \rangle$ は時間とともに一定である．

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A \rangle = 0 \tag{3.23}$$

これが「運動の定数」と名づけた理由である．

この結果を導くために，あらわな時間依存性があるかもしれない一般のオブザーバブル $A = A(t)$ に対して $\mathrm{d}\langle A \rangle/\mathrm{d}t$ を計算する．系の状態 $\psi = \psi(t)$ の時間発展は，シュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = H(t)\psi \tag{3.24}$$

によって与えられる．先に述べたように，系のハミルトニアンにもあらわな時間依存性があってよい．期待値

$$\langle A \rangle = \int \mathrm{d}^3\psi^*(\boldsymbol{r},t)A(t)\psi(\boldsymbol{r},t) \tag{3.25}$$

の時間依存性は，波動関数の時間依存性から来る分と A がもっているかもしれないあらわな時間依存性から来る分からなる．式 (3.25) を時間 t で微分し，そこに現れる $\partial\psi/\partial t$ や $\partial\psi^*/\partial t$ に式 (3.24) とその複素共役を代入すると

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\Bigg\{&\psi^*\frac{\partial A(t)}{\partial t}\psi \\ &+ \left[\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}H(t)\psi\right]^* A(t)\psi + \psi^* A(t)\left[\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}H(t)\psi\right]\Bigg\}\end{aligned} \tag{3.26}$$

となる．この式の右辺の真ん中の項は，$H(t)$ がエルミート演算子であるため

$$\frac{-1}{\mathrm{i}\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[H(t)\psi]^*A(t)\psi = \frac{-1}{\mathrm{i}\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*H(t)A(t)\psi \tag{3.27}$$

と書き直すことができる*. この式を (3.26) に代入して整理すると

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = i\hbar\left\langle\frac{\partial A(t)}{\partial t}\right\rangle + \langle[A(t), H(t)]\rangle \tag{3.28}$$

が得られる. ここで $\langle O\rangle$ は演算子 O の状態 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ における期待値を表す. ここでは式 (3.28) を 1 粒子系に対して導いたが, もっと複雑な系に対しても期待値をそれなりに解釈しさえすれば, まったく同様に成り立つ. その証明も上と同様の手順でなされる. [式 (1.67) はスピンをもたない多粒子系に対する期待値を定義している. スピンをもつ粒子系に対する一般化は後ほど考察する.] 式 (3.28) が待ち望んでいた結果である. 条件 (3.21) および (3.22) が満たされるとき, 任意の状態 ψ に対して $\langle A\rangle$ は時間とともに一定である. 特に, ハミルトニアン H が時間にあらわに依存しないならばエネルギーは運動の定数である. これに対応する古典的な結果は, 時間にあらわに依存しないハミルトニアンをもつ系 (保存系として知られている) では, エネルギーは保存する.

運動の定数に関する第二の重要な性質は, 前節の定理から導かれる. もし A がある系の運動の定数だとすると, A と系のハミルトニアン H とは同時固有関数の完全系をもつ. もし H があらわな時間依存性をもたなければ (以下ではそれを仮定しよう),

$$H\phi(\boldsymbol{r}) = E\phi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{および} \qquad A\phi(\boldsymbol{r}) = a\phi(\boldsymbol{r})$$

[つまり, $\phi(\boldsymbol{r})$ は H と A の共通の固有関数であり, 固有値 E と a をもつ] として

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \phi(\boldsymbol{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{3.29}$$

は H と A の同時固有関数であり, あらゆる t に対して同じ E と a という固有値をもっている†. もし, 系が $t=0$ において状態 $\phi(\boldsymbol{r})$ にあるとすれば, (もし擾乱がなければ) 系はその後も式 (3.29) の状態にある. つまり, 固有値 E と a をもつ H と A の固有状態であり続ける. この理由から, 運動の定数の固有値は**よい量子数** (good quantum number) とよばれる. もっと一般に, もし $A, B, \ldots, Q$ がある系の可換なオブザーバブルの完全系であり, ハミルトニアン H をその中に含んでいるとすると, これらのオブザーバブルの測定によって, その同時固有状態であるよう

* $\psi_1 = \psi$, $\psi_2 = A\psi$ とおくと, 式 (3.27) はちょうど H に対するエルミート性の条件 (1.13) に一致する.

† 時間に依存するシュレーディンガー方程式 (3.24) が固有値問題 $H\phi = E\phi$ に帰着し, 式 (3.29) の時間依存性をもつのは, H があらわな時間依存性をもたないときのみである.

な定常状態 ψ を一意的に決めることができる．この測定の後，系は引き続き状態 ψ にとどまり，オブザーバブルもはじめの値を保つ．

前節で，系のハミルトニアンと可換なオブザーバブルをいくつか例示した．中心力ポテンシャル $V(r)$ のもとで運動する粒子の系では，ハミルトニアンと角運動量の演算子 $\boldsymbol{l}^2$, l_z が可換なオブザーバブルの完全系を形成することがわかった．したがって，$\boldsymbol{l}^2$ と l_z は運動の定数であり，角運動量および磁気量子数 l, m は，この系におけるよい量子数になっている．古典的には，角運動量はもちろんこの場合保存する．つまり

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{l} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}) = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \wedge \boldsymbol{p} + \boldsymbol{r} \wedge \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = 0$$

である．なぜならば，$\boldsymbol{p} = m\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t$ および

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = -\boldsymbol{\nabla} V(r) = -\frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\frac{1}{r}\boldsymbol{r}$$

だからである．したがって $\boldsymbol{l}$ は一定なのである．古典的には $\boldsymbol{l}$ のすべての成分は保存する．量子力学的には，$\boldsymbol{l}$ のどれか一つの成分の値についてしか (もちろん $\boldsymbol{l}^2$ とともに) 言及することができない．それは $\boldsymbol{l}$ の異なる成分は互いに併立しないからである．

もう一つの運動の定数の例は，自由粒子の運動量 $\boldsymbol{p}$ である．ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ のもとで運動する粒子に対しては，**任意の**状態 ψ について

$$[\boldsymbol{p}, H]\psi = [\boldsymbol{p}, V(\boldsymbol{r})]\psi = \{-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r})\}\psi$$

が成り立つので，演算子としての恒等式

$$[\boldsymbol{p}, H] = [\boldsymbol{p}, V(\boldsymbol{r})] = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}) \tag{3.30}$$

が導かれる．もしポテンシャルが空間的に一定のとき，つまり自由粒子の場合は，$[\boldsymbol{p}, H] = 0$ であり，運動量は保存する．同様の結果は古典的にも成り立つ．一定のポテンシャル中を運動する粒子はまったく力を受けないからである．

運動の定数でないオブザーバブルに対しては，式 (3.28) が期待値の時間発展を与えることになる．この式を，ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の中を運動する粒子の位置座標 $\boldsymbol{r}$ と運動量座標 $\boldsymbol{p}$ に適用してみよう．交換関係 (3.6) と交換子に対する恒等式 (3.5) より，

$$[\boldsymbol{r}, H] = \frac{1}{2m}[\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}^2] = \frac{1}{2m}[\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}]\cdot\boldsymbol{p} + \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}\cdot[\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}] = \frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\boldsymbol{p}$$

であることがわかる．この式と式 (3.30) および式 (3.28) より

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \boldsymbol{r} \rangle = \frac{1}{m}\langle \boldsymbol{p} \rangle, \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \boldsymbol{p} \rangle = -\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r}) \rangle \tag{3.31}$$

が得られる．

これらの方程式は，**エーレンフェストの定理** (Ehrenfest's thorem) として知られており，オブザーバブルの期待値が古典的な運動方程式に従うことを主張している．しかしながら，この方程式は量子的な方程式の古典的な極限ではない．式 (3.31) は粒子の任意の状態 ψ に対して成り立つ．それはオブザーバブルの期待値に対する方程式であり，その値のまわりには分散がある．この分散を表す標準偏差 $\Delta \boldsymbol{r}$ や $\Delta \boldsymbol{p}$ は一般に決して無視できない．この分散が無視できるような状態に対してのみ古典的な極限をうんぬんできるのである．その場合にのみ，粒子は明確な軌道に沿って運動するといえるのである*．

3.3 不確定性原理

さて次に併立しないオブザーバブル の組について考えよう．もしオブザーバブル A と B が可換でなければ，両者の間に共通の固有関数の完全系は存在せず，一般に A と B の値を同時に知ることはできない．これらの値を同時に知りうることに対する制限の度合は，**ハイゼンベルクの不確定性原理** (Heisenberg's uncertainty principle) によって与えられる．

仮に，オブザーバブル A と B が交換関係

$$[A, B] = \mathrm{i}c \tag{3.32}$$

を満たすとする．ここで c は定数である．(A と B のエルミート性から c は実数であることがわかる (問題 3.4 参照)．系の任意の状態 ψ に対して，標準偏差

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}, \qquad \Delta B = \sqrt{\langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}$$

を，それぞれ状態 ψ における A と B の値の不確定さの目安として用いることができる．不確定性原理の内容は次の通りである．すなわち，系の任意の状態 ψ に対して

$$\Delta A \Delta B \geq \tfrac{1}{2}|c| \tag{3.33}$$

* 古典極限の議論に関しては，たとえば Gottfried, section 8.1 を参照されたい．

式 (3.33) は「不確定さ」 ΔA と ΔB の積の下限を与える．式 (3.33) から，A の値がはっきりわかればわかるほど，B に対する正確さを失い，またその逆も成り立つことがわかる．一般には不等号が成り立つが，ある非常に特別な状態に対してのみ式 (3.33) の等号が成り立ち，不確定さの積が最小になる．$c=0$ の場合には，A と B は併立するので，期待通り $\Delta A=\Delta B=0$ となる．

式 (3.33) はより一般的な次の不等式からすぐに導かれる．系の任意の状態 ψ に対して，二つのオブザーバブル A と B の標準偏差に関して不等式

$$\Delta A\Delta B \geq \tfrac{1}{2}|\langle[A,B]\rangle| \tag{3.33a}$$

が成り立つ．

この関係式の証明は特に難しくはないが，この節の終りにまわす．(省略してもよい．) ここでは，そのかわり，不確定性原理について手短に議論しよう．これは本質的に否定的な言明であり，併立しないオブザーバブルの値に関する知識に課せられた限界を表現している．種々の系を指定したりその性質を計算したりするさい，併立するオブザーバブルが果たす役割はずっと大きい．それにも関わらず，不確定性原理は重要である．それは，単に歴史的に重要というだけではなく，古典物理と量子物理の違いを際立たせ，系に対するわれわれの知識に本質的な限界があることを明らかする意味でも重要なのである．2.4 節において，継続したシュテルン–ゲルラッハ実験の純定性的な解析を行い，角運動量の成分 l_x の測定が初期の実験で得られた l_z に関する知識を抹消してしまったことを知った．理想的な実験を定量的に解析すると，併立しないオブザーバブルを続けて測定してことによる系への影響によって，その知識の失われ具合がちょうど不確定性原理を満たすようになることが明らかになる．これは，どんなに「うまく」測定機器を配備してもそうなのである．すなわち，決して誰も不確定性原理を打ち破ることはできない．その本質は，測定機器といえどもそれ自体不確定性原理による制約から逃れられないところにある．

最も有名で最も重要な不確定関係 (uncertainty relation) は粒子の位置座標 x_r と運動量座標 p_r に関するものである．これらの量は交換関係 (3.6) を満たすので，式 (3.33) は

$$\Delta x_r \Delta p_s \geq \tfrac{1}{2}\hbar\delta_{rs} \qquad (r,s=1,2,3) \tag{3.34}$$

となる．われわれは x と p_y に関する正確な知識をもちうるが，x と p_x に関してはそうはいかない，ということなどを表している．不確定関係式 (3.34) はド・ブロイ

波の概念にもとづく簡単な解釈を可能にする．運動量固有状態は単色平面波である．すなわち，それは空間にわたって一定の振幅を有し，この状態における粒子の位置はまったく決定することができない．粒子の局在した状態は波束によってによって記述される．波束とは，異なる波数をもった平面波の重ね合せであり，運動量に広がりをもたらす (問題 3.7 参照)．

位置–運動量不確定関係 (3.34) のほかの例は，スクリーンの中央に開いた小さな孔を通過した粒子の向きの曲がりに見られる．再びこれはド・ブロイ波の概念にもとづいて理解できる．孔が小さければ小さいほど回折パターンは広がる*．一般化された不確定関係式 (3.33a) から興味ある点が浮かび上がる．粒子の軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{l}$ は交換関係

$$[l_x, l_y] = \mathrm{i}\hbar l_z \tag{3.35}$$

を満たす (問題 3.1 参照)．したがって，

$$\Delta l_x \Delta l_y \geq \tfrac{1}{2}\hbar|\langle l_z \rangle| \tag{3.36}$$

となる．x と y と z の巡回置換 (すなわち $x \to y$, $y \to z$, $z \to x$) を行うと，式 (3.35) と同様の二つの交換関係と，それに応じた (3.36) と同様の二つの不等式が得られる．l_x と l_y は交換しないが，それらは式 (3.36) の右辺がゼロの場合，同時に確定した値 (すなわち $\Delta l_x = \Delta l_y = 0$) をもちうる．特に，三つの成分が

$$\langle l_x \rangle = \langle l_y \rangle = \langle l_z \rangle = 0$$

という場合には，3 成分すべてが確定した値をとりうる．これらの式は s 状態にある粒子に対して成り立つ．そういう状態では $\boldsymbol{l}$ の任意の成分はゼロという確定した値をとるのである．

上での不確定関係 (3.33), (3.33a) の例として，1 粒子系に対するものだけをあげたが，これらの関係式自身ははまったく一般的である．それらはスピンなどの内部自由度をもった任意の粒子数の系に対しても成り立つ．そこに現れる期待値を適切に一般化したものと解釈すればよい．

このほかに時間–エネルギー不確定関係 とよばれる関係式も存在する．この名前は不適切である．なぜならば，これまで議論してきたものとは**この関係の起源と意味はまったく違う**からである．上で議論してきたことは，可換でない演算子によっ

* このような実験の詳細な解析については，たとえば Messiah, vol. I, pp. 139–149 または Heisenberg, Chapters 2 and 3 を参照．

て表現される併立しないオブザーバブルどうしについてであった．しかし，時間は演算子ではない．それは系の**すべての**オブザーバブルと可換な普通のパラメターであり，特にエネルギー演算子，つまり系のハミルトニアンとは可換である．エネルギーや運動量などは系の特性を表す量，つまりオブザーバブルであるが，時間はそうではない．われわれは粒子の位置や運動量を測定することはできる．しかし粒子の時間の測定はできない．むしろ，時間は，系の特性を指定する瞬間を区別するパラメターなのである．

時間–エネルギーの不確定関係式は，**系の状態が変化していく時間的な割合**と**その状態におけるエネルギーの不確定の程度** δE を関係づけている．もし系の状態が時間間隔 δt の間に識別できる程度に変化する場合，時間–エネルギー不確定関係式は

$$\delta t\,\delta E \gtrsim \hbar \tag{3.37}$$

となる．ここで $\Delta t, \Delta E$ ではなく $\delta t, \delta E$ と書いたが，それはこれらが標準偏差ではないことを強調するためである．

定常状態に対して，関係式 (3.37) は満たされている．それはエネルギー固有状態なので $\delta E = 0$ である．1.3 節から定常状態においては系の物理的な特性は時間的に変化しないことがわかっている．すなわち $\delta t = \infty$ である．このことは (3.37) とつじつまが合っている．

次に，1.3 節ですでに考察した，二つの定常状態の重ね合せで表されるような状態

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = c_1\phi_1(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar} + c_2\phi_2(\boldsymbol{r}, t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2 t/\hbar} \tag{1.59}$$

に対しても (3.37) の不確定関係が成り立っていることを示そう．この場合，式 (1.63) より，系の物理的な特性は

$$\exp\left(\mathrm{i}\frac{E_1 - E_2}{\hbar}t\right)$$

の指数関数を通じて時間に依存することを知っている．時間間隔 $\delta t \ll \hbar/|E_1 - E_2|$ の間に，特性は大きくは変化しない．それとわかるような変化が起こるためには

$$\delta t \gtrsim \hbar/|E_1 - E_2| \tag{3.38a}$$

であることが必要である．状態 (1.59) でエネルギーを測定すると，E_1 または E_2 のいずれかの値が得られる．したがって

$$\delta E = |E_1 - E_2| \tag{3.38b}$$

がこの状態におけるエネルギーの不確定の程度を表している．この最後の二つの式

を組み合わせると，時間–エネルギー関係 (3.37) が得られる．この結果を 二つより多くの定常状態の重ね合わせに拡張できることは明らかである．

ここで，時間–エネルギー不確定関係 (3.37) は，非可換なオブザーバブルに対する不確定関係 (3.33), (3.33a) とは全然違うことを再度注意しておく．上の議論がその違いをはっきりさせたとすれば幸いである．完全に相対論的な場の量子論においては，位置座標 $\boldsymbol{r}$ と時間 t とは同じ土台の上に立つ (それらは 4 元ベクトルを形成する) ということを注意せよ．この場合，時間 t が演算子に昇格するのではなく，むしろ，位置座標 $\boldsymbol{r}$ が t のような単なるパラメターに降格してしまう．$\boldsymbol{r}$ は t とともに時空の点を識別するのに用いられ，オブザーバブルとして扱われるのはその各点における (たとえば電磁場のような) 場 (field) なのである．

関係 (3.37) の最も重要な例として，準安定状態 の崩壊がある．ある原子の励起状態から光子が放出されてその原子の基底状態に崩壊することを考えよう．後者は，安定な定常状態である．前者は光子の放出の可能性を考慮しない範囲で近似的に安定であるのに過ぎず，それは厳密にいうと有限の寿命τ をもつ不安定状態である．すなわち，それは鋭いエネルギーをもつ定常状態ではなく，エネルギーの幅 δE 内でで異なるエネルギーの値をもつ定常状態の重ね合せである．詳しい計算*によると，

$$\tau\,\delta E \sim \hbar$$

である．励起状態のもつこのエネルギーの不確定 δE によって，放射する光子もこのエネルギーの広がり δE をもつ．すなわち，そのスペクトル線にはゼロでない幅 $\delta E \sim \hbar/\tau$ がある．励起状態の寿命が短くなればなるほど，スペクトル線は広くなる．$\hbar/\tau$ はスペクトル線の自然幅 (natural width of line) とよばれる．これは，9.5.3 項でより詳しく述べる．

★ 3.3.1 不確定性原理の証明

ここで，一般化された不確定関係 (3.33a) を 1 粒子の系に対して導こう．$\psi = \psi(\boldsymbol{r}, t)$ をこの系の任意の状態であるとする．演算子 A と B がエルミート的なら，

$$\alpha = A - \langle A \rangle, \qquad \beta = B - \langle B \rangle$$

* たとえば，Davydov, section 80 参照．

の演算子もエルミートである．任意の状態 $\phi=\phi(\boldsymbol{r},t)$ に対して

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\phi^*\phi \geq 0 \tag{3.39}$$

である．ここで

$$\phi=(\alpha+\mathrm{i}\lambda\beta)\psi$$

とおこう．λ は実のパラメターである．このとき，式 (3.39) は

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}[(\alpha+\mathrm{i}\lambda\beta)\psi]^*[(\alpha+\mathrm{i}\lambda\beta)\psi]=\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi^*(\alpha-\mathrm{i}\lambda\beta)(\alpha+\mathrm{i}\lambda\beta)\psi\geq 0$$

となる．ここで α と β のエルミート性から第 2 辺が従う．最後の不等式は

$$\lambda^2\langle\beta^2\rangle-\lambda\langle\gamma\rangle+\langle\alpha^2\rangle\geq 0 \tag{3.40}$$

と書き直すことができる．ここに γ は

$$\gamma=-\mathrm{i}[\alpha,\beta]=-\mathrm{i}[A,B] \tag{3.41}$$

と定義される．式 (3.40) を

$$\langle\beta^3\rangle\left[\lambda-\frac{\langle\gamma\rangle}{2\langle\beta^2\rangle}\right]^2+\frac{1}{4\langle\beta^2\rangle}[4\langle\alpha^2\rangle\langle\beta^2\rangle-\langle\gamma\rangle^2]\geq 0 \tag{3.42}$$

の形に書き直そう．演算子 γ はエルミート演算子なので (問題 3.4 参照)，$\langle\gamma\rangle$ は実数である．不等式 (3.42) がすべて実数の λ の値に対して成り立つためには，

$$4\langle\alpha^2\rangle\langle\beta^2\rangle\geq\langle\gamma\rangle^2 \tag{3.43}$$

であることが要求される．標準偏差 ΔA と ΔB は

$$\Delta A=\sqrt{\langle\alpha^2\rangle},\qquad \Delta B=\sqrt{\langle\beta^2\rangle}$$

で与えられる．そのため，式 (3.43) の平方根をとれば

$$\Delta A\Delta B\geq\tfrac{1}{2}|\langle\gamma\rangle|$$

が得られる．そこで表式 (3.41) をこの不等式の γ に代入することによって一般化された不確定関係式

$$\Delta A\Delta B\geq\tfrac{1}{2}|\langle[A,B]\rangle| \tag{3.33a}$$

が得られる．

式 (3.33a) は 1 粒子の系に対して導かれた．より複雑な系に対してこれを一般化することはたやすい．式 (3.33a) は，それを導くのに使った式 (3.40) と同様に，期待値のみを含んでいる．より複雑な系に対しては，この期待値を適切に一般化したものと解釈しさえすればよいのである．

問　　題

3.1 粒子の位置座標と運動量座標に対する交換関係 (3.6) から，角運動量演算子 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ について以下の交換関係 を導け．

$$[l_x, x] = 0, \quad [l_x, y] = \mathrm{i}\hbar z, \quad [l_x, z] = -\mathrm{i}\hbar y \tag{3.44a}$$

$$[l_x, p_x] = 0, \quad [l_x, p_y] = \mathrm{i}\hbar p_z, \quad [l_x, p_z] = -\hbar p_y \tag{3.44b}$$

$$[l_x, l_y] = \mathrm{i}\hbar l_z \tag{3.44c}$$

$$[l_x, \boldsymbol{l}^2] = [l_y, \boldsymbol{l}^2] = [l_z, \boldsymbol{l}^2] = 0 \tag{3.44d}$$

すべての他の角運動量の交換関係は，上記の式において x, y, z の巡回置換 $x \to y$, $y \to z$, $z \to x$ を行うことによって得られる．

3.2 以下の各ポテンシャルのもとで 3 次元の運動をする粒子に対する運動の定数を導け．

(i) $V_1(\boldsymbol{r}) = V(\rho)$,　　ここで $\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$

(ii) $V_2(\boldsymbol{r}) = Az$,　　ここで A は定数

(iii) $V_3(\boldsymbol{r}) = V(r) + Bl_x$,　　ここで B は定数であり，l_x は角運動量 $\boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ の x 成分である．

3.3 相互作用する 2 粒子のハミルトニアン H は

$$H = \frac{1}{2m_1}\boldsymbol{p}_1{}^2 + \frac{1}{2m_2}\boldsymbol{p}_2{}^2 + V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \tag{3.45}$$

で与えられる．演算子 $\boldsymbol{r}_n$ と $\boldsymbol{p}_n = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}_n (n = 1, 2)$ の交換関係から，全線形運動量 $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2$ は運動の定数であることを示せ．

問題 1.5 とその解答の中で定義された，質量中心位置と相対位置とそれらの運動量 $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{p}$ に対する交換関係を導け．問題 1.5 の結果を用いて $[\boldsymbol{P}, H] = 0$ を示せ．

3.4 A と B がエルミート演算子ならば，$C = \mathrm{i}[A, B]$ もまたエルミート演算子であることを示せ．

3.5 $\psi(x)$ と E は，1 次元調和振動子 の基底状態のエネルギー固有関数と固有値である．

$$H\psi(x) = \left[\frac{1}{2m}p_x{}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right]\psi(x) = E\psi(x) \qquad (-\infty < x < \infty) \tag{3.46}$$

ここで，$p_x = -\mathrm{i}\hbar\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ である．$\psi(x)$ は偶関数，すなわち $\psi(-x) = \psi(x)$ である．x と p_x の標準偏差を用いて E を表す式を求めよ．この表式を，不確定性原理と矛盾しないようにして最小化することによって，E の値を評価せよ．

3.6 規格化されたガウス型波動関数

$$\psi(x) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/4} \mathrm{e}^{-ax^2/2} \qquad (-\infty < x < \infty) \tag{3.46}$$

は中心が $x = 0$ にある 1 次元の波束を表現している．この状態における x の標準偏差を計算せよ．

この状態における粒子の運動量 p_x の平均値と標準偏差を計算し，その結果を不確定性原理と比較せよ．

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-ax^2} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, x^2 \mathrm{e}^{-ax^2} = \frac{1}{2a}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}\right)$$

3.7 2.6.2 項の結果を用いて，式 (3.46) のガウス型波動関数 $\psi(x)$ を，平面波の重ね合せとして展開せよ．それによって，$\psi(x)$ にある粒子の運動量分布を求めよ．すなわち，運動量 p_x の値が p と $p+\,\mathrm{d}p$ の間にある確率 $|\phi(p)|\,\mathrm{d}p$ を計算せよ．

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-Ax^2 - \mathrm{i}Bx} = \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-B^2/4A}, \qquad A > 0\right)$$

4
対　　称　　性

前章では，保存量は系のハミルトニアンと可換なオブザーバブルによって特徴づけられることがわかった．この章では保存則の起源についての理解を深めることにしよう．保存則は系の種々の対称性に，つまり系の不変性の特性に由来することを示す．これらの関係は実用的にもきわめて重要である．この議論の一般性のおかげで，厳密な計算ができない非常に複雑な系や，働いている力の詳細がわかっていないような系に対してさえ，何らかの信頼できる結論を引き出すことができる．そのためには，力の正確な法則を知らなくても，その対称性を知るだけで十分なのである．種々の複雑な系に対してこの考え方を十分に活用しようとすると群論が必要になるが，これらの考え方を用いれば，群論を持ち出さなくても，一般性のある重要な結果を，手の込んだ計算をせずに簡単な議論から引き出せることが明らかになる．

4.1　反　　転

対称操作の最初の例として，**反転** (inversion) を考えよう．これは，古典物理では最もなじみのある対称性ではないが，量子物理ではきわめて重要であり，その数学はことのほか簡単である．反転の操作は，変換

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r} \tag{4.1}$$

によって定義される．もし，ベクトル $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ のデカルト成分がそれぞれ (x, y, z), (x', y', z') であるとすると，式 (4.1) は次のように書ける．

$$(x, y, z) \to (x', y', z') = (-x, -y, -z) \tag{4.1a}$$

この変換は 2 通りに解釈できる．$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ は，空間の異なる 2 点 P と P$'$ を同じ座標

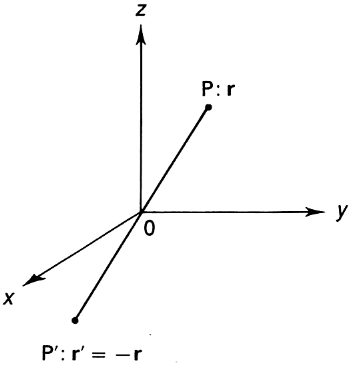


図 4.1　原点を通る反転は点 P を点 P′ に変換する.

系で表現したものだと考えることもできるし (図 4.1), あるいは, 空間の同じ点 P を二つの異なる座標系で表現したものと考えることもできる (図 4.2). 反転は, (図 4.2a のような) 右手座標系をひっくり返して, (図 4.2b のような) 左手座標系にもっていく. これは不連続な変換である. 座標系は右手系か左手系のいずれかであり, 一方から他方へ連続的に変形することはできない. この点で, 回転の場合とは異なっている.

反転のもとでの系の対称性をしらべるために, 系のハミルトニアンを考察しよう. 座標 $\boldsymbol{r}$ で書き表されているときにそれを $H(\boldsymbol{r})$ とよぶことにしよう. 式 (4.1) より

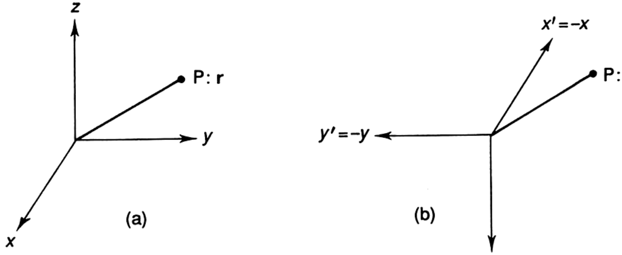


図 4.2　座標系の反転. $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ はお互いの反転により得られる二つの座標系の同じ点 P をラベルする.

$\boldsymbol{r} = -\boldsymbol{r}'$ なので,

$$H(\boldsymbol{r}) = H(-\boldsymbol{r}') \tag{4.2a}$$

である．系のハミルトニアンが座標 $\boldsymbol{r}'$ で書き表されているときには，それを $H'(\boldsymbol{r}')$ とよぶことにしよう．

$$H'(\boldsymbol{r}') = H(-\boldsymbol{r}') \tag{4.2b}$$

この表式が関数 $H'(\boldsymbol{r}')$ を**定義する**．最後の 二つの式を組み合わせると

$$H'(\boldsymbol{r}') = H(\boldsymbol{r}) \tag{4.2c}$$

と書くこともできる．

式 (4.2) の 3 式はいつでも成り立つ．これらは変数の変換を表現している．特に式 (4.2c) は，同じハミルトニアンを 2 組の異なる座標によって表現したものにすぎない．ハミルトニアン H と H' は，もちろん，一般に**関数としては異なっている．** すなわち，

$$H'(\boldsymbol{r}) \neq H(\boldsymbol{r})$$

ここで等号が成り立つのは特別な場合においてのみである．系が反転のもとで不変であるとは，ハミルトニアンが変換 (4.1) のもとで不変であることをいう．すなわち，

$$H'(\boldsymbol{r}) = H(\boldsymbol{r}) \tag{4.3a}$$

であることである．式 (4.3a) は，変換された関数 $H'(\boldsymbol{r})$ がもとのハミルトニアン $H(\boldsymbol{r})$ と同じ関数形であるということを主張している．(実例をすぐ後で示す．) H' の定義 (4.2b) で $\boldsymbol{r}'$ を $\boldsymbol{r}$ に置き換え，それを式 (4.3a) に代入すると，反転のもとで不変なハミルトニアンでは

$$H(\boldsymbol{r}) = H(-\boldsymbol{r}) \tag{4.3b}$$

であることがわかる．式 (4.3a)，(4.3b) は不変性を判定する二つの同等の表現である．

ここで述べた考え方を二つの簡単な例で説明しよう．まず，ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の中を運動する質量 m の粒子を考えよう．この系のハミルトニアンは

$$H(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \tag{4.4}$$

で与えられる．運動エネルギー演算子

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

は，(x, y, z) から $(-x, -y, -z)$ への置き換えによって明らかに不変である．したがって，式 (4.4) の $H(\boldsymbol{r})$ は，$V(\boldsymbol{r})$ が不変ならば，すなわち

$$V(-\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})$$

ならば不変である．中心力ポテンシャル $V(r) = V(|\boldsymbol{r}|)$ は反転のもとで不変なポテンシャルの重要な例である．

次に，

$$V(\boldsymbol{r}) = V_1(|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}|) + V_2(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}|) \tag{4.5a}$$

の形のポテンシャルを考えよう．すなわち，異なる位置 $\pm\boldsymbol{a}$ にある 2 つの異なる力の中心から力を受けて運動する粒子を考える．反転のもとで，式 (4.5a) は

$$V(-\boldsymbol{r}) = V_1(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a}|) + V_2(|\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}|) \tag{4.5b}$$

となり，したがって，$V(-\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})$ となるのは $V_1 = V_2$ の場合だけである．式 (4.5a) のポテンシャルの例として，二つの電荷 $Z_1 e$ と $Z_2 e$ がそれぞれ $-\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{a}$ に置かれ，これらのつくるクーロン場の中を電子が運動する場合がある (図 4.3)．P と P′ の位置にある電子が同等の力を受けるのは $Z_1 = Z_2$ の場合のみである．

さて次に，反転のもとで不変な系に特有な性質を導こう．$\psi(\boldsymbol{r})$ は反転のもとで不変なハミルトニアン $H(\boldsymbol{r})$ の固有関数で，エネルギー固有値 E をもつとしよう．

$$H(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.6}$$

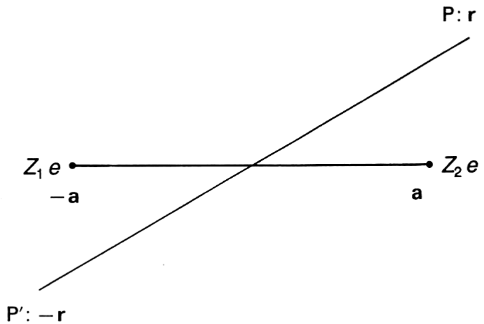


図 4.3　2 中心系の反転．点電荷 $Z_1 e$ と $Z_2 e$ がそれぞれ $-\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{a}$ に置かれたとき，$Z_1 = Z_2$ ならば，点 P と点 P′ で電子は同じポテンシャルを受ける．

置き換え $\boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$ によって式 (4.6) は

$$H(-\boldsymbol{r}')\psi(-\boldsymbol{r}') = E\psi(-\boldsymbol{r}')$$

となり，$H(-\boldsymbol{r}') = H(\boldsymbol{r}')$ であることから，最後の式は

$$H(\boldsymbol{r}')\psi(-\boldsymbol{r}') = E\psi(-\boldsymbol{r}')$$

と書き直せる．この方程式において，$\boldsymbol{r}'$ は一般の点のラベルに過ぎない．そこで，再び $\boldsymbol{r}'$ を $\boldsymbol{r}$ に書き換えてやると，

$$H(\boldsymbol{r})\psi(-\boldsymbol{r}) = E\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{4.7}$$

が得られる．式 (4.6)，(4.7) は $H(\boldsymbol{r})$ が反転のもとで不変とすると，$\psi(\boldsymbol{r})$ が H の固有関数で固有値 E をもつなら $\psi(-\boldsymbol{r})$ もまたその固有関数で同じ固有値をもつ，ということを示している．2 通りの場合がある．すなわち，

(i) 固有値 E は縮退していない．この場合，$\psi(\boldsymbol{r})$ と $\psi(-\boldsymbol{r})$ は本質的に同じ関数である．両者はたかだか定数倍だけの違いしかない．その因子を Π(パイ) とよぼう．

$$\psi(-\boldsymbol{r}) = \Pi\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.8}$$

この式において $\boldsymbol{r}$ を $-\boldsymbol{r}$ に置き換えると

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \Pi\psi(-\boldsymbol{r})$$

が得られ，これらの 2 式を組み合わせると

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \Pi^2\psi(\boldsymbol{r})$$

となる．したがって，$\Pi^2 = 1$ ということになり，Π は

$$\Pi = \pm 1 \tag{4.9}$$

のいずれかの値しかとらず，結局

$$\psi(-\boldsymbol{r}) = \pm\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.10}$$

ということになる．したがって，もし固有値 E に縮退がなければ，E に属する固有関数は，$\boldsymbol{r}$に関して偶関数か奇関数ということになる．ここで，偶の波動関数は**偶のパリティ**(あるいはパリティ $+1$ または正のパリティ) をもつといい，奇の波動関数は**奇のパリティ**(あるいはパリティ -1 または負のパリティ) をもつという．

(ii) 固有値 E が縮退しているときは，式 (4.6) と式 (4.7) はそのまま成り立つが，今度は $\psi(\boldsymbol{r})$ と $\psi(-\boldsymbol{r})$ はまったく異なっていてもよい．つまり，定数倍の違いにと

どまらない．この場合，任意の線形結合

$$a\psi(\boldsymbol{r})+b\psi(-\boldsymbol{r})$$

(a と b は定数) もまた $H(\boldsymbol{r})$ の固有関数であり，同じ固有値 E に属する．この線形結合の任意性を用いて，偶および奇のパリティをもつ状態，すなわち

$$\psi(\boldsymbol{r})\pm\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{4.11}$$

を選ぶことができる．したがって，縮退のある場合でも，縮退した固有関数の適当な組合せをとれば，エネルギー固有関数が確定したパリティをもつようにできる，と結論される．

上で述べた考え方の定式化として，きわめて有用な別法がある．パリティ演算子 P を以下のように定義する．任意の波動関数 $f(\boldsymbol{r})$ に P を演算したとき，変換によって新しい波動関数

$$f'(\boldsymbol{r})=Pf(\boldsymbol{r}) \tag{4.12a}$$

が生み出されるが，それは

$$f'(\boldsymbol{r})=Pf(\boldsymbol{r})=f(-\boldsymbol{r}) \tag{4.12b}$$

によって定義される．$f(\boldsymbol{r})$ に $\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{r}'$ を代入すると，式 (4.12b) より

$$f(\boldsymbol{r})=f(-\boldsymbol{r}')=f'(\boldsymbol{r}') \tag{4.12c}$$

となる．すなわち，$f'(\boldsymbol{r}')$ とは，$f(\boldsymbol{r})$ に置き換え $\boldsymbol{r}=-\boldsymbol{r}'$ を施すことによって得られる $\boldsymbol{r}'$ の関数である．式 (4.12b) より

$$P^2f(\boldsymbol{r})=Pf(-\boldsymbol{r})=f(\boldsymbol{r})$$

が得られ，この式が**任意の**波動関数 $f(\boldsymbol{r})$ に対して成り立つべきことから

$$P^2=1 \tag{4.13}$$

でなければならない．すなわち，**任意の**波動関数 $f(\boldsymbol{r})$ に対して P^2 を演算することは，それを 1 倍すること，つまり，何もしないことに等しい．(このことは当然期待されたことである．反転を 2 回繰り返すと，最初にいたところにもどってくる．) もし Π を演算子 P の固有値とすれば，P^2 は固有値 Π^2 をもつ．ところが，式 (4.13) より $\Pi^2=1$ となるので，$\Pi=\pm1$ が従う．すなわち，パリティ演算子 P のとりうる固有値は $+1$ と -1 のみである．もし，$\psi(\boldsymbol{r})$ がその固有関数の一つなら，すなわち

$$P\psi(\boldsymbol{r})=\pm\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.14}$$

であるなら，$P\psi(\boldsymbol{r})=\psi(-\boldsymbol{r})$ ということより

$$\psi(-\boldsymbol{r})=\pm\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4.15}$$

が導かれる．つまり，固有値 $+1(-1)$ をもつパリティ固有状態は $\boldsymbol{r}$ の偶 (奇) 関数である．

一般に，任意の演算子 A に対して，**逆演算子** A^{-1} を

$$A^{-1}A=AA^{-1}=1 \tag{4.16}$$

によって定義する．したがって，もし $\psi=A\phi$ ならば

$$A^{-1}\psi=A^{-1}A\phi=\phi \tag{4.17}$$

である．パリティ演算子に対しては，式 (4.13) のように $P^2=1$ であるので，

$$P^{-1}=P \tag{4.18}$$

となる．

次にパリティ演算子 P を

$$f(\boldsymbol{r})=H(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

という波動関数に演算してみよう．ここで，$\psi(\boldsymbol{r})$ は**任意の**波動関数であり，$H(\boldsymbol{r})$ が反転のもとで不変とは特に仮定して**いない**．P の定義 (4.12b) より

$$PH(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=H(-\boldsymbol{r})\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{4.19a}$$

である．$P^{-1}P=1$ なので，この式の左辺を

$$PH(\boldsymbol{r})P^{-1}P\psi(\boldsymbol{r})=PH(\boldsymbol{r})P^{-1}\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{4.19b}$$

と書き直すことができ，式 (4.19a) と式 (4.19b) を組み合わせると，

$$PH(\boldsymbol{r})P^{-1}\psi(-\boldsymbol{r})=H(-\boldsymbol{r})\psi(-\boldsymbol{r})$$

が得られる．この方程式は**任意の**波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して成り立つ．したがって

$$PH(\boldsymbol{r})P^{-1}=H(-\boldsymbol{r}) \tag{4.20}$$

でなければならない．式 (4.20) を導くにあたり，反転のもとでの $H(\boldsymbol{r})$ の不変性は仮定しなかった．もし $H(\boldsymbol{r})$ が不変，すなわち $H(-\boldsymbol{r})=H(\boldsymbol{r})$ であれば，式 (4.20) は

$$PH(\boldsymbol{r})P^{-1}=H(\boldsymbol{r}) \tag{4.21a}$$

となる．P を後ろから掛けることによって，この式を

$$PH(\boldsymbol{r})=H(\boldsymbol{r})P$$

あるいは

$$[P, H(\boldsymbol{r})] = 0 \tag{4.21b}$$

と書くことができる．

というわけで，$H(\boldsymbol{r})$ が反転不変ならパリティ演算子 P と可換であることを示すことができた．前節での議論から，これがまさに，H と P が共通の固有関数の完全系をもつための条件である．すなわちエネルギー固有関数は，パリティの確定状態となるように選ぶことができる．この結果は，先にこの節で第一原理から導いてあった．さらに，$H(\boldsymbol{r})$ が反転のもとで不変のときパリティは運動の定数であることが導かれる．

上の結果を N 粒子の系に拡張することは容易である．上の扱いの中に出てきた $\boldsymbol{r}$ が，N 粒子の座標の組 $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ を表していると解釈するだけでよい．すなわち，置き換え

$$H(\boldsymbol{r}) \to H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N), \qquad \psi(\boldsymbol{r}) \to \psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$$

を行えばよい．反転によって，今度は

$$\boldsymbol{r}_i \to \boldsymbol{r}'_i = -\boldsymbol{r}_i \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{4.22}$$

となる．パリティ演算子 P は，式 (4.12b) と同様に，任意の波動関数 f に対して

$$Pf(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = f(-\boldsymbol{r}_1, \ldots, -\boldsymbol{r}_N)$$

となるように定義され，前と同様に固有値 $+1$ と -1 をもつ．もし H が反転のもとで不変，すなわち

$$H(-\boldsymbol{r}_1, \ldots, -\boldsymbol{r}_N) = H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$$

であれば，前と同様に H と P は可換であり，したがってエネルギー固有関数はパリティの固有状態であるように選ぶことができる．

ここで述べた考え方は広範で重要な応用をもつ．そのいくつかを以下で例示しよう．

原子番号 Z をもつ 1 原子のハミルトニアンは

$$H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{Z}\nabla_i{}^2 + \sum_{i=1}^{Z}\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{4.23}$$

で与えられる．これは明らかに反転のもとで不変であり，エネルギー固有状態は正および負のパリティ状態に分類できる．

古典的には，原子の電気双極子モーメントは

$$\sum_{i=1}^{Z} -e\boldsymbol{r}_i \tag{4.24}$$

で定義される．量子力学的には，式 (4.24) は演算子と解釈され，状態 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)$ における原子の電気双極子モーメント $\boldsymbol{D}$ は，この状態における (4.24) の期待値

$$\boldsymbol{D} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_Z \psi^*(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\left[\sum_{i=1}^{Z} -e\boldsymbol{r}_i\right]\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z) \tag{4.25}$$

として定義される*．もし原子状態 ψ が確定したパリティをもつなら，電気双極子モーメント (4.25) はゼロ，すなわち $\boldsymbol{D}=0$ となる．これを証明するには，式 (4.25) において新しい積分変数

$$\boldsymbol{r}'_i = -\boldsymbol{r}_i \qquad (i=1,\ldots,Z) \tag{4.26}$$

を導入する．そうすると，式 (4.25) は

$$\boldsymbol{D} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'_1 \ldots \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'_Z \psi^*(-\boldsymbol{r}'_1,\ldots,-\boldsymbol{r}'_Z)\left[\sum_{i=1}^{Z} e\boldsymbol{r}'_i\right]\psi(-\boldsymbol{r}'_1,\ldots,-\boldsymbol{r}'_Z) \tag{4.27}$$

となる．もし，状態 ψ が (+1 または −1 に等しい) パリティ Π をもつ，すなわち

$$\psi(-\boldsymbol{r}_1,\ldots,-\boldsymbol{r}_Z) = \Pi\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z), \qquad \Pi = \pm 1$$

であるとすると，式 (4.27) の右辺は

$$(-1)\Pi^2\boldsymbol{D} = -\boldsymbol{D}$$

となるので，$\boldsymbol{D}=0$ が得られる．この結果は，その導出からも明らかなように，原子核に対しても同様に当てはまる．原子核の電気双極子モーメント演算子は $\sum e\boldsymbol{r}_i$ で与えられるが，ここで和は陽子の座標に関してのみとられる．結局，確定したパリティを有する原子核状態において原子核の電気双極子モーメントはゼロになる．

次に，2 原子分子 (diatomic molecule) について見よう．分子においては，電子だけでなく原子核も運動する．しかし，原子核の質量は電子の質量の何千倍も大きいので，原子核の運動は電子に比べて非常にゆっくりとしている．そこで，第 1 近似として，平衡の位置に静止した原子核が生み出す場の中で電子が運動しているものとして扱うことができる．この近似のもとで，2 原子分子の電子に関するハミルト

* 原子の波動関数は空間座標の関数であるだけでなく，電子のスピンにも依存する．スピンはここでは重要ではない．以下で反転を考えるが，反転は空間座標のみで，スピンには影響しないとする．

ニアンは

$$H(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i{}^2 + \sum_{i=1}^{N}\frac{-Z_1e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i+\boldsymbol{a}|} + \sum_{i=1}^{N}\frac{-Z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{a}|} + \sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{4.28}$$

で与えられる．ここで Z_1 と Z_2 は分子を構成する二つの原子の原子番号で，$N = Z_1 + Z_2$, かつ $\mp\boldsymbol{a}$ は二つの原子核の位置である．式 (4.28) は分子の**電子ハミルトニアン**とよばれる．式 (4.28) における電子–電子の斥力を表す項は，明らかに反転 (4.22) のもとで不変なので，式 (4.28) は式 (4.5a) と同じ対称性をもつ．もし $Z_1 = Z_2$ なら，これは反転のもとで不変である．すなわち，N_2 や O_2 などの等核 2 原子分子の場合がそうある．しかし，$Z_1 \neq Z_2$ ならばそうはならない．すなわち，NO などの異核 (hetero nuclear) 2 原子分子の場合には反転不変でない．以上から，等核 2 原子分子に対してはエネルギー固有状態はパリティ固有状態に選ぶことができ，電気双極子モーメントをもたないことがわかる．

異核 2 原子分子ではパリティはよい量子数ではないことがわかった．これは扱っている系の不均衡によるものである．反転のもとで，電子は異なる環境に置かれることになる．つまり，もし電子がもともと電荷 Z_1e の原子核の近くにいたとすると，反転後には，それはもう一つの電荷 Z_2e の原子核の近くにいることになる．系の幾何学的配置に非対称性の源があるのである．二つの点電荷の間のクーロン・ポテンシャルは，その電荷間の距離の大きさのみに依存しており，反転のもとで不変である．より一般に，すべての電磁相互作用は反転のもとで不変である．核力をになう強い相互作用に対しても同様のことがいえる．(実際，確定したパリティをもつ原子核の状態では電気双極子モーメントが消えると上で述べたとき，そのことは織り込みずみであった．) それに対して，β 崩壊などをになう弱い相互作用は，それ自身が非対称なのであり，反転のもとで力の法則自身が変化する．ここでは，非対称性の源はより根源的なところにある*.

興味深くて重要なパリティの応用で，双極子演算子 (4.24) に関係したものが，原子による電磁波の放出や吸収を扱うさいに現れる．ここで原子は，波動関数 $\psi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)$ をもつ状態 i から，波動関数 $\psi_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)$ をもつ状態 f へと遷移する．原子の光

* これらの問題に関する見事な議論が Feynman I, Chapter 52 に与えられている．

学的な線スペクトルはこのようにして生ずる．この遷移の量子力学的な解析によると†，主要な寄与は，電気双極子モーメントの式 (4.25) で波動関数 ψ^* と ψ を ψ_{f}^* と ψi に置き換えたもの

$$\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \ldots \boldsymbol{r}_Z \psi_{\mathrm{f}}^*(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z) \left[\sum_{j=1}^{Z} -e\boldsymbol{r}_j\right] \psi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z)\psi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z) \tag{4.29}$$

から来ることがわかる．$\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}}$ は遷移 $\mathrm{i} \to \mathrm{f}$ の**電気双極子行列要素**とよばれ，この遷移は**電気双極子遷移**とよばれる．解析によると，この遷移において放出される放射の強度は $|\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}}|^2$ に比例する．もし $\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}} = 0$ なら，遷移は起こらない‡．上で，確定パリティ状態に対して $\boldsymbol{D} = 0$ を導いたのと同じ論法は，式 (4.29) にもただちに適用できる．もし状態 ψ_{i} と ψ_{f} がそれぞれパリティ Π_{i} と Π_{f} をもつとすると，式 (4.29) における積分変数を $\boldsymbol{r}'_j = -\boldsymbol{r}_j$ $(j = 1, \ldots, Z)$ に変換すると

$$\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}} = (-1)\Pi_{\mathrm{f}}\Pi_{\mathrm{i}}\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}}$$

が得られる．すなわち，$\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}} \neq 0$ となるのは

$$\Pi_{\mathrm{f}} = -\Pi_{\mathrm{i}} \tag{4.30}$$

の場合のみである．すなわち，電気双極子遷移 $\mathrm{i} \to \mathrm{f}$ は，始状態と終状態が反対のパリティをもつときにのみ起こりうる．これは**ラポルテの規則** (Laporte's rule) として知られる．これは選択則，つまりどの遷移が起こりうるかを述べる規則の一例である．ラポルテの規則は正確であり，完全に一般的な結果である．これは原子のハミルトニアンが反転のもとで不変であることと ψ_{i} と ψ_{f} が確定したパリティをもつことにのみ依存している．

式 (4.30) は，遷移 $\mathrm{i} \to \mathrm{f}$ によって，原子のパリティが変化することを主張している．そこで読者は，いったいパリティ保存則はどうなってしまったのか，という疑問をもつかも知れない．これは，放出されたり吸収されたりする光子もパリティをもっていることで説明される．パリティ保存則は全系に対して適用される，つまり，原子と電磁場を合わせたものに対して適用される．ちょうど，エネルギーや運動量保存則が適用されるのは，系全体についてのみであると同様である．

---

† この結果は 9.5 節で導かれる．

‡ より正確にいうと，電気双極子遷移としては，つまりここで考察している機構によっては起こりえない，ということである．通常はこれが主要な機構になっているが，$\boldsymbol{D}_{\mathrm{fi}} = 0$ であっても，他の機構を通じてその同じ遷移が起こることもある．

ここで，パリティ選択則 (4.30) を原子水素の例で説明しよう．2.5 節において，中心力ポテンシャルにおける粒子のエネルギー固有関数は

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \tag{2.92}$$

の形をしていることを見いだした．反転のもとで，球極座標 (r, θ, ϕ) は

$$(r', \theta', \phi') = (r, \pi - \theta, \phi + \pi) \tag{4.31}$$

に変換され，

$$Y_l^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi) \tag{2.63}$$

から

$$\psi_{nlm}(-\boldsymbol{r}) = (-1)^l \psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) \tag{4.32}$$

が導かれる．このように，軌道角運動量 l をもつ水素的状態のパリティは $(-1)^l$ である．さらに，軌道角運動量 l をもつ粒子のパリティは $(-1)^l$ であると，まったく一般的にいえる．すなわち，s, d, g, . . . 状態は偶のパリティをもち，p, f, h,. . . 状態は奇のパリティをもつ．したがって，電気双極子遷移は，ともに偶の，あるいはともに奇のパリティをもつ 二つの水素的状態間では決して起こりえない．すなわち，

$$\Delta l = l_{\mathrm{f}} - l_{\mathrm{i}} = \pm(\text{奇の整数}) \tag{4.33}$$

でなければならない．ここで，l_{i} と l_{f} は始状態と終状態の軌道角運動量量子数である．このように，パリティ選択則 (4.30) により

$$(n\mathrm{s}) \to (1\mathrm{s})\ (n \geq 2), \quad (n\mathrm{p}) \to (2\mathrm{p})\ (n \geq 3), \quad (n\mathrm{d}) \to (1\mathrm{s})\ (n \geq 3) \tag{4.34}$$

などの遷移は禁止されているが，

$$(n\mathrm{p}) \to (1\mathrm{s}) \qquad (n \geq 2) \tag{4.35}$$

は許容されている．パリティ選択則に加えて，角運動量保存則に由来する角運動量の選択則*というものもある．この規則によると，電気双極子遷移において，Δl は

$$\Delta l = l_{\mathrm{f}} - l_{\mathrm{i}} = \pm 1 \tag{4.36}$$

に制限される．たとえば，$(n\mathrm{f}) \to (1\mathrm{s})\ (n \geq 4)$ のような遷移だと $\Delta l = 3$ になる．これらはパリティ選択則 (4.33) は満たしているものの，角運動量選択則 (4.36) を破っているので，電気双極子遷移としては起こりえない．

---

* この選択則 (4.36) は 6.2.2 項の式 (6.15) で導かれる．

パリティ選択則 (4.30) は多電子原子の分光においても重要である．この場合への応用は，後でそういう原子に対する波動関数の構築を学んでから改めて取り上げる．

この節の考察と結果は，2.1 節で扱った角井戸型ポテンシャルなどの 1 次元の問題に容易に持ち込むことができる．そのさい，$\boldsymbol{r}$を 1 次元の空間座標 x を表しているものと解釈し直すだけでよい．反転は，ここでは原点における x 軸の鏡映 (reflection)

$$x \to x' = -x \tag{4.37}$$

に置き換えられ，1 次元のハミルトニアン

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \tag{4.38}$$

は $V(-x) = V(x)$ ならば，鏡映のもとで不変になる．この節の最後に，1 次元のハミルトニアン (4.38) の束縛状態は縮退しないことを示すが，そのことから，もし $V(-x) = V(x)$ なら，ハミルトニアン (4.38) の束縛状態波動関数は必ず x の偶関数か奇関数のいずれかになることが導かれる．これはまさに 2.1 節において，有限もしくは無限の深さをもった 1 次元の角井戸型ポテンシャルに対して「腕ずくで」(by brute force) 得ていた結果に他ならない．いずれの場合にも，ポテンシャルは $x = 0$ に関して対称になるように選ばれていた．

1 次元ハミルトニアン (4.38) の束縛状態のエネルギー固有値が縮退しないことを示すために，まず，$u(x)$ と $v(x)$ が同じエネルギー E に属する束縛状態を表す二つの固有関数であると仮定しよう．u と v に対するシュレーディンガー方程式より

$$u''/u = v''/v = -(2m/\hbar^2)[E - V(x)]$$

が得られる．ここで，プライム符号は x に関する微分を表す．これから，$vu'' - uv'' = 0$ となり，これを積分すると

$$v(x)u'(x) - u(x)v'(x) = \text{定数} \tag{4.39}$$

が得られる．$a \le x \le b$ (ここで $a = -\infty$ または $b = +\infty$ あるいはその両者であってもよい) の領域に制限された粒子について，束縛状態波動関数はこの端点でゼロになる．これから $u(a) = v(a) = 0$ であり，式 (4.39) の右辺の定数はゼロになるので，$v'/v = u'/u$ となる．この方程式を積分すると，$v(x) = \text{定数} \times u(x)$ が得られる．つまり，たかだか生じる比例定数の部分を除いて，$u(x)$ と $v(x)$ は同じ関数だったということであり，結局エネルギー固有値 E に縮退はないことになる．

4.2 並　　進

次に，**並進** (translation) を考えよう．これは，変換

$$\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{a} \tag{4.40}$$

のことである．ここで $\boldsymbol{a}$ は任意のベクトルである．並進 (4.40) はベクトル $\boldsymbol{r}$ でラベルされた点 P を，$\boldsymbol{r}'$ でラベルされた点 P′ に移動させることである (図 4.4 参照). 別の解釈として，式 (4.40) は座標系を $-\boldsymbol{a}$ だけ平行移動させたものと見なすこともできる．この場合，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ は同じ点 P を表す 2 通りのラベルということになる．鏡映や反転と異なり，並進は連続変換であり，変位 $\boldsymbol{a}$ を連続的に変化させることができ，したがって，図 4.4 における P から P′ への変位は連続的な経路に沿って行うことができる．

ここである系を考え，そのハミルトニアンを座標 $\boldsymbol{r}$ を用いて表すときは $H(\boldsymbol{r})$, 座標 $\boldsymbol{r}'$ で表すときは $H'(\boldsymbol{r}')$ と記すことにしよう．式 (4.40) から

$$H(\boldsymbol{r}) = H(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{a}) = H'(\boldsymbol{r}') \tag{4.41}$$

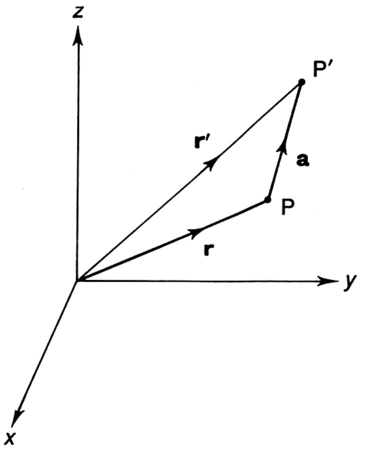


図 4.4　$\boldsymbol{a}$ による並進は点 P を点 P′ に移動させる．

が従う．ここで，最後のステップによって関数 $H'(\boldsymbol{r}')$ が**定義される**．[式 (4.41) はちょうど反転に対する式 (4.2) に対応する．] 一般に，$H(\boldsymbol{r})$ と $H'(\boldsymbol{r})$ は関数として異なっている．もし

$$H(\boldsymbol{r}) = H'(\boldsymbol{r}) \tag{4.42a}$$

ならば，$H(\boldsymbol{r})$ は並進 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}$ のもとで不変であるといおう．式 (4.42a) と，常に成り立つ式 (4.41) を組み合わせると，

$$H(\boldsymbol{r}) = H'(\boldsymbol{r}') = H(\boldsymbol{r}') = H(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a})$$

が成り立つ．つまり，

$$H(\boldsymbol{r}) = H(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}) \tag{4.42b}$$

は不変性の判定基準 (4.42a) の別の表現になっている．

もし系が並進のもとで不変ならば，系のハミルトニアンもその不変性をもたなければならない．すなわち，式 (4.42) は任意の定ベクトル $\boldsymbol{a}$ に対して成り立たなければならない．任意の無限小変位 $\boldsymbol{a}$ に対して，式 (4.42b) は

$$0 = H(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}) - H(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{a} \cdot \nabla H(\boldsymbol{r}) \tag{4.43}$$

となる．ここで，任意の演算子 $F(\boldsymbol{r})$ および任意の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して，

$$\begin{aligned}
[\boldsymbol{p}, F(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r}) &= [-\mathrm{i}\hbar\nabla, F(\boldsymbol{r})]\psi(\boldsymbol{r}) \\
&= -\mathrm{i}\hbar\nabla\{F(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\} - F(\boldsymbol{r})\{-\mathrm{i}\hbar\nabla\psi(\boldsymbol{r})\} \\
&= -\mathrm{i}\hbar\{\nabla F(\boldsymbol{r})\}\psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned}$$

この式が任意の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して成り立つことから，これは演算子のみの関係式としても成立することになる．すなわち，任意の演算子に対して恒等式

$$[\boldsymbol{p}, F(\boldsymbol{r})] = -\mathrm{i}\hbar\nabla F(\boldsymbol{r}) \tag{4.44}$$

が成り立つ．ここで $F(\boldsymbol{r}) = H(\boldsymbol{r})$ と置くと，この式は

$$\frac{1}{-\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{p}, H(\boldsymbol{r})] = \nabla H(\boldsymbol{r})$$

となる．これと式 (4.43) を組み合わせると

$$\boldsymbol{a} \cdot [\boldsymbol{p}, H(\boldsymbol{r})] = 0$$

を得るが，$\boldsymbol{a}$ が任意の無限小のベクトルであることから，これはまた

$$[\boldsymbol{p}, H(\boldsymbol{r})] = 0 \tag{4.45}$$

を意味する．したがって，もし系のハミルトニアンが並進のもとで不変ならば，運動量 $\boldsymbol{p}$ は運動の定数になる．ハミルトニアン

$$H(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$$

が並進不変であるためには，ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ は定数値でなければならない．この場合，自由粒子を扱っていることになり，予想通り，そして 3.2 節ですでに導いたように，運動量は一定になる．

多粒子の場合への拡張は容易である．上の扱いにおいて，$\boldsymbol{r}$ が $\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ を表しているものと見なせばよい．並進のもとで不変な系に対して

$$H(\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{a}, \ldots, \boldsymbol{r}_N + \boldsymbol{a}) - H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = 0$$

であり，上で式 (4.45) を導いたのと同じ手続きをたどると，今度は

$$[\boldsymbol{P}, H(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)] = 0 \tag{4.45a}$$

が得られる．ここで $\boldsymbol{P} = -\mathrm{i}\hbar\sum_{j=1}^{N}\nabla_j$ であり，N 粒子の系の全運動量が保存することになる．

並進不変な系の簡単であるが重要な例として，中心力ポテンシャルによって相互作用している 2 粒子が，他からの力をうけていない場合がある．この系のハミルトニアンは

$$H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \sum_{j=1}^{2}\left(\frac{-\hbar^2}{2m_j}{\nabla_j}^2\right) + V(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|) \tag{4.46}$$

である．これは明らかに並進のもとで不変であり，何の計算をしなくても全運動量 $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2$ が保存することが導かれる．問題 3.3 において，この結果は，交換子 $[\boldsymbol{P}, H]$ を直接計算することによって導かれた．

4.3　回　　転

系の回転不変性は，その系での角運動量の保存を導く．この理由で回転は重要な対称操作である．それは，ここまでに取り上げた対称性に比べずっと込み入っているので，ここではきわめて不完全な説明にとどめることにする．

回転は，一つの軸とその軸のまわりの回転角を与えることで指定できる．その軸が常に座標原点を通るようにとることにする．ベクトル $\boldsymbol{r}$ を指定するのに球極座標

(r,θ,ϕ) を用い，以下の変換を考えよう．

$$\boldsymbol{r} = (r,\theta,\phi) \to \boldsymbol{r}' = (r',\theta',\phi') = (r,\theta,\phi+\alpha) \tag{4.47}$$

すなわち，r と θ はそのままにし，ϕ を $\phi' = \phi + \alpha$ に変化させる．ここで，もし P と P$'$ が，同じ座標系で座標 $\boldsymbol{r}$と $\boldsymbol{r}'$をもつ 2 点を表すとすれば，式 (4.47) は z 軸のまわりの角度 α の回転を表すことになる (図 4.5 参照)．回転角 α は，右ねじが z 軸の正の方向に進むような回転のとき正である．式 (4.47) の別の解釈として，座標系を z 軸の正の向きのまわりに角度 $-\alpha$ だけ回転したと見なすこともできる．このとき，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}'$ は，同じ点 P を表すラベルである．

さて，変換 (4.47)，つまり z 軸まわりの回転が，$\boldsymbol{r}$ の一般の関数に与える効果をしらべることから始めよう．これが軌道角運動量演算子 l_z と密接な関係があることが後でわかるだろう．まず，

$$r = r', \quad \theta = \theta', \quad \phi = \phi' - \alpha \tag{4.47a}$$

を任意の関数 $f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi)$ に代入すると

$$f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi) = f(r',\theta',\phi'-\alpha) = f'(r',\theta',\phi') = f'(\boldsymbol{r}') \tag{4.48}$$

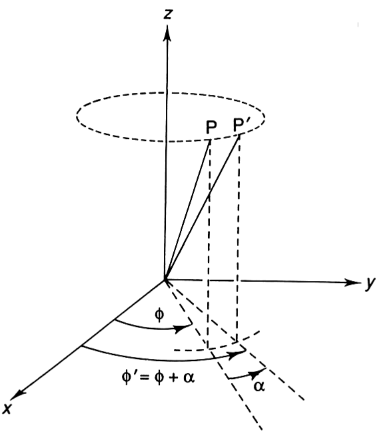


図 4.5　回転角 α の z 軸まわりの回転は点 P を点 P$'$ に変換する．回転角 α は，右ねじが z 軸の正の方向に進むような回転のとき正である．

が得られる．この式は，$f'(\boldsymbol{r}') = f'(r',\theta',\phi')$ を $\boldsymbol{r}' = (r',\theta',\phi')$ の関数として**定義するが**，これは，$f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi)$ に式 (4.47a) を代入したとき，$f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi)$ が変換されて得られるものである*．たとえば，もし

$$f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi) = r\sin\theta\cos m\phi$$

だったとすると，

$$f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi) = r\sin\theta\cos m\phi = r'\sin\theta'\cos m(\phi'-\alpha) = f'(r',\theta',\phi') = f'(\boldsymbol{r}')$$

となる．すなわち，関数 $f(\boldsymbol{r}) = r\sin\theta\cos m\phi$ は，別の関数

$$f'(\boldsymbol{r}) = r\sin\theta\cos m(\phi-\alpha)$$

に変換される．

同様の結論が，式 (4.48) の一般の場合にも成り立つ．関数 $f(\boldsymbol{r})$ と $f'(\boldsymbol{r})$ は一般には異なる関数であり，変換 (4.47) によって $f(\boldsymbol{r})$ に引き起こされる変化は

$$\begin{aligned} f'(\boldsymbol{r}) - f(\boldsymbol{r}) &= f'(r,\theta,\phi) - f(r,\theta,\phi) \\ &= f(r,\theta,\phi-\alpha) - f(r,\theta,\phi) \end{aligned}$$

で与えられる．ここで最後の行は式 (4.48) による．無限小の α について，すなわち z 軸のまわりの無限小の回転に対して，この最後の式は

$$f'(\boldsymbol{r}) - f(\boldsymbol{r}) = f(r,\theta,\phi-\alpha) - f(r,\theta,\phi) = -\alpha\frac{\partial}{\partial\phi}f(\boldsymbol{r}) \tag{4.49}$$

となる．

ここで，演算子

$$l_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{4.50}$$

を定義すると，式 (4.49) は

$$f'(\boldsymbol{r}) - f(\boldsymbol{r}) = -\alpha\frac{\mathrm{i}}{\hbar}l_z f(\boldsymbol{r}) \tag{4.51}$$

と書き換えられる．演算子 l_z は z 軸まわりの無限小の回転を考えたときにおのずと現れた．これは，粒子の軌道角運動量の z 成分を表す演算子である．[この演算子は以前，式 (2.43c) で登場した．]

一般に，関数 $f(\boldsymbol{r})$ と変換後の関数 $f'(\boldsymbol{r})$ は異なるだろう．もし $f'(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r})$ なら，つまり $f(\boldsymbol{r})$ と $f'(\boldsymbol{r})$ が同一であるなら，われわれは，$f(\boldsymbol{r})$ が変換 (4.47) のも

---

* 式 (4.48) は反転に関する式 (4.12c) や並進に関する式 (4.41) にちょうど対応している．

とで，つまり z 軸のまわりの回転のもとで不変だという*．この場合，式 (4.51) の左辺はゼロになり，

$$l_z f(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{4.52a}$$

となる．同様の結果が他の任意の軸のまわりの回転に対しても成り立つ．特に，もし $f(\boldsymbol{r})$ が x 軸や y 軸のまわりの回転のもとで不変ならば，式 (4.52a) は

$$l_x f(\boldsymbol{r}) = 0 \qquad \text{または} \qquad l_y f(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{4.52b}$$

に置き換えられる．ここで

$$l_j = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial\phi_j \qquad (j = x, y, z) \tag{4.53}$$

である．$j = z$ に対して，$\phi_z = \phi$ と定義すると，式 (4.53) は l_z に対する式 (4.50) にほかならない．ϕ_x と ϕ_y は，それぞれ x 軸と y 軸のまわりの回転に関して，$\phi_z = \phi$ と同様の回転角である．l_x と l_y は軌道角運動量の x 成分と y 成分である．もし関数 $f(\boldsymbol{r})$ が**すべての**回転のもとで不変なら (そのような量をスカラーという)，三つの成分 l_j のすべてに対して

$$l_j f(\boldsymbol{r}) = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.54}$$

が成り立つ．逆の命題も同様に真である．任意の回転は，x 軸, y 軸, および z 軸のまわりの回転を適当に組み合わせ，続けて行うことによってつくり出すことができる．したがって，もし式 (4.54) が成り立てば，$f(\boldsymbol{r})$ はすべての回転に対して不変であることになる，すなわちスカラーとなる．

さて，次に上で得られた結果を一般の演算子 $F = F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)$ に対して拡張しよう．任意の関数 $\psi = \psi(\boldsymbol{r})$ に対して

$$\begin{aligned}[l_j, F]\psi &= -\mathrm{i}\hbar\left[\frac{\partial}{\partial\phi_j}, F\right]\psi \\ &= -\mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial\phi_j}(F\psi) - F\frac{\partial\psi}{\partial\phi_j}\right\} = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial F}{\partial\phi_i}\right)\psi\end{aligned}$$

であり，$\psi(\boldsymbol{r})$ は任意なので，最後の関係式は演算子の恒等式

$$[l_j, F] = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial F}{\partial\phi_i}\right) \tag{4.55}$$

になっている．したがって，

$$[l_j, F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.56}$$

---

* 式 (4.48) から不変性の判定条件 $f'(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r})$ は $f(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r}')$ または $f(r, \theta, \phi) = f(r, \theta, \phi + \alpha)$ と書けることがわかる．前節で，並進不変性に関して同様の関係式を導いた．

が成り立つのは $F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)$ がスカラー量のときでありまたそのときに限る，ということがただちに導かれる．これは重要な結果である．任意のスカラー演算子 $F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)$ は角運動量演算子 l_j と可換である．スカラーの明白な例として，ベクトルの絶対値，二つのベクトルのスカラー積，あるいはこれらの量の関数などがある．角運動量演算子

$$\boldsymbol{l}^2 = {l_x}^2 + {l_y}^2 + {l_z}^2 \tag{4.57}$$

はスカラーであり，$r = |\boldsymbol{r}|$，任意の r のみの関数，∇^2 などもスカラーである．したがって，

$$[l_j, \boldsymbol{l}^2] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.58}$$

であり，式 (4.56) より任意のスカラー演算子 $F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)$ に対して

$$[F(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla), \boldsymbol{l}^2] = 0 \tag{4.59}$$

が成り立つ．中心力場ハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{4.60}$$

はスカラーであり，したがって

$$[l_j, H] = 0, \quad [\boldsymbol{l}^2, H] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.61}$$

である．これらの結果はすべてこれまでに導いている．ここでは，回転の考察からの自明な結果として出てきたのである．この描像を完成させるために，角運動量の交換関係

$$[l_x, l_y] = \mathrm{i}\hbar l_z, \quad \text{etc.} \tag{4.62}$$

が必要となる．ここで，etc. は x, y, z の巡回置換 $(x \to y, y \to z, z \to x)$ を 1 回または 2 回施すことによって得られる同様の表式を表す．交換関係 (4.62) は演算子 l_j[式 (4.53)] をデカルト座標で表したもの

$$l_x = yp_z - zp_y, \qquad \text{etc.} \tag{4.63}$$

から直接に得られる (問題 3.1 参照).

ここでは，証明ぬきで* この考え方が多粒子系に対しても一般化できることを述べ

* 証明はきわめて高度で，この本の程度を越えている．この結果とそれが意味するところを理解することの方が，いろいろな目的にとって，重要である．証明は，たとえば Gottfried, pp. 264–267 や Sakurai, section 3.1 に見いだされる．

ておこう．粒子はスピンをもっていてもよい*．多粒子系について無限小の回転を考えると，J_x, J_y, J_z という演算子が得られ，これらは，常に交換関係

$$[J_x, J_y] = \mathrm{i}\hbar J_z, \qquad \text{etc.} \tag{4.64}$$

を満たす．(これらの交換関係は空間の回転の幾何学に由来し，系の詳細な構造には依存しない．そこに，議論の一般性の源がある．) ここで，これらの演算子は系の角運動量演算子であると**定義する**．式 (4.64) は角運動量交換関係として知られている．スピンのない粒子系に対しては，この定義は，$\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{p}$ などを用いて予想されるような表現に帰着する．スピンのない 1 粒子に対しては $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{l}$ でであり，式 (4.64) は，角運動量 $\boldsymbol{l}$ に対する交換関係 (4.62) にほかならない．スピンのない N 粒子の系に対して，容易に $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}$ であることがわかる．ここで，$\boldsymbol{L}$ は

$$\boldsymbol{L} = \sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{l}_s = \sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{r}_s \wedge \boldsymbol{p}_s \tag{4.65}$$

によって定義される (問題 4.1 参照)．$\boldsymbol{l}_s$ に対する交換関係 (4.62) より $\boldsymbol{L}$ に対する交換関係

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \qquad \text{etc.} \tag{4.66}$$

が従う (問題 4.2 参照)．$\boldsymbol{L}$ は明らかに多粒子系の全軌道角運動量である．一方，スピン角運動量は $\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{p}$ などに関係づけられず，またそれらによって表すこともできない．スピンには古典的に対応するものはなく，無限小回転から導かれる抽象的な定義に満足しなければならない．

先に $\boldsymbol{l}$ に対して行った回転不変などの議論は，スピンをもつ場合にも，もたない場合にも，多粒子の系に対してすぐに一般化できる．回転のもとで不変な任意の演算子 F は系の**全**角運動量演算子 $\boldsymbol{J}$ と可換である．すなわち，

$$[J_j, F] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.56a}$$

ここで

$$\boldsymbol{J}^2 = {J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2 \tag{4.57a}$$

とおくと，

$$[J_j, \boldsymbol{J}^2] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.58a}$$

* スピンについては，後に議論される．ここでは，ある粒子，たとえば電子や陽子は，それ自身の静止座標系からみてもゼロでない角運動量をもっていることを指摘するにとどめる．つまりこの角運動量は，粒子の軌道運動に付随するおなじみの $\boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p}$ ではない．むしろ，これは粒子に固有の内部角運動量とすべきもので，それを粒子のスピンとよぶ．

であり，スカラー演算子 F に対して

$$[F, \boldsymbol{J}^2] = 0 \tag{4.59a}$$

となる．特に，系のハミルトニアンがスカラーならば，

$$[J_j, H] = 0, \quad [\boldsymbol{J}^2, H] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{4.61a}$$

となる．すなわち，$\boldsymbol{J}^2$ およびすべての成分 J_j は運動の定数である．しかし，$\boldsymbol{J}$ の成分どうしは可換ではないので，一般に，$\boldsymbol{J}^2$ と成分のうちどれか一つ，たとえば J_z の値のみを指定できる．したがって，$\boldsymbol{J}^2$ とどれか一つの成分のみ，たとえば J_z を運動の定数とよぶことにしている．

この結果をいくつかの場合に適用してみよう．回転のもとで不変なハミルトニアンの重要な例の一つに原子のハミルトニアン (4.23) がある．それゆえ，もし $\boldsymbol{J}$ が原子に属する電子の全角運動量だとすると，$\boldsymbol{J}^2$ と (たとえば) J_z が保存する．実際にこの場合，さらなる推論が可能である．ハミルトニアン H は電子の空間座標にのみ依存し，そのスピンには依存しない．式 (4.23) をみると，それがスピンをもった粒子に対するものか，スピンをもたない粒子に対するものかを見分けることができない．したがって，H はまた軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{L}^2$ と L_z とも可換であり，これらの量も運動の定数である*.

原子のハミルトニアン (4.23) は，非常によいものだが，近似にすぎない．これは荷電粒子間のクーロン相互作用は取り入れているが，それよりもずっと弱いスピン–軌道相互作用は無視している．スピンがあるために電子は固有の磁気モーメントをもっている．原子中の電子は，原子の他の部分に対して相対的に運動するために磁場を感じ，その磁場が，電子の固有の磁気モーメントとの間に相互作用を生み出す．この相互作用がスピン–軌道相互作用である．それは，原子中の各電子ごとに，$f(r)\,\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$ の形の項を原子ハミルトニアンにもたらす．$\boldsymbol{s}$ は電子のスピン角運動量演算子であり，$\boldsymbol{l}$ と似た役割を果たす．この演算子については，後でより詳しくに扱う．スカラー積 $\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$ は回転のもとで不変であり，$f(r)$ もそうである．それゆえ，スピン–軌道相互作用項は回転のもとで不変となり，したがって，この項を新たに含めて修正した原子ハミルトニアンも回転のもとで不変になる．したがって，$\boldsymbol{J}^2$ と J_z は，依然として運動の定数のままである．一方，$\boldsymbol{L}^2$ や L_z は修正したハミルトニア

---

* しかし，5.4 節で [式 (5.68a) とそれに続くコメント参照]，L_z は $\boldsymbol{J}^2$ とは可換でなく，したがって $\boldsymbol{J}^2$ と L_z とは同時に指定することができないということを明らかにする．これらの角運動量に関係した演算子の中から，いかにして可換な演算子の完全系を選び出すかという課題は 5.4 節で取り上げる．

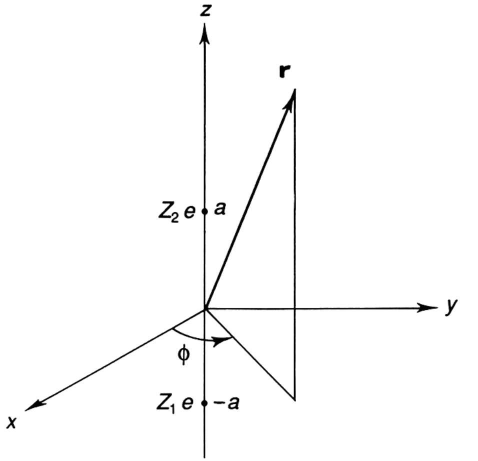


図 4.6　2 原子分子に対する座標系と対称性．原子核を結ぶ軸を z 軸にとって，原子核を $z=\pm a$ に置く．この系は z 軸に関する軸対称性をもち，(x, y) 平面に関する鏡映のもとで不変である．これらの鏡映は ϕ を $\phi'=-\phi$ に変換する．

ンとは可換ではなくなり，運動の定数としての地位を失う．この種の議論の一般性に注目されたい．それは対称性にのみもとづき，系の詳細には依存していない．たとえば，それはスピン–軌道相互作用の中に現れる $f(r)$ の関数形には依存しない．この種の考察は，原子のエネルギー準位に角運動量量子数を割り振ったり，原子分光や原子の波動関数を構築するさいにきわめて重要になる．この考察は，もちろん分子や原子核などに対しても同様に適用できる．

この節を分子の例によって締めくくろう．原子の場合とは異なり，2 原子分子に属する電子のハミルトニアン (4.28) は**すべての**回転のもとで不変というわけではない．このハミルトニアンは，原子核間を結ぶ軸に関する軸対称性のみを有し，この軸のまわりの回転のもとでのみ不変である (図 4.6 参照)．この軸を z 軸とよび，$\boldsymbol{J}$ を分子中の電子の全角運動量とすると，H は J_z とは可換になるが，$\boldsymbol{J}$ の他の成分や $\boldsymbol{J}^2$ とは可換ではなくなる．ハミルトニアン (4.28) は電子のスピンに依存しないので，上の議論の中で，$\boldsymbol{J}$ を電子系の全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ に置き換えることによっ

て，L_z は運動の定数になるが，$\boldsymbol{L}^2$ や $\boldsymbol{L}$ の他の成分はそうならないことがわかる．したがって，H の固有状態として L_z との同時固有状態を選ぶことができる．

ハミルトニアン (4.28) はさらに別の対称性も有している．それは核間軸を含む任意の平面に関する鏡映のもとで不変である．この軸をやはり z 軸とよび，(x,z) 平面を鏡映面とよぼう (図 4.6 参照)．ここで，ψ_M を H と L_z の同時固有関数とし，その固有値がそれぞれ E および $\hbar M$ としよう*．H は (x,z) 面に関する鏡映のもとで変化しないので，この鏡映の結果 ψ_M の変換として得られる状態 $\tilde{\psi}_M$ も，同じエネルギー E に属する H の固有状態である．(x,z) 面に関する鏡映は z 軸に関する回転の向きをひっくり返し，固有値 $\hbar M$ をもつ L_z の固有関数を，固有値 $-\hbar M$ をもつ L_z の固有関数に変換する．[このことを，非常に簡単な場合に説明しよう．l_z の固有関数で固有値 $\hbar m$ をもつものの ϕ 依存性は，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$ の形をしている．(x,z) 平面に関する鏡映のもとで，$\phi \to -\phi$ となり (図 4.6 参照)，したがって $\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \to \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}$ となる．これは，固有値 $-\hbar m$ をもつ l_z の固有関数である．] このように，ψ_M が変換されて得られる状態 $\tilde{\psi}_M$ は，固有値 $-\hbar M$ をもつ L_z の固有状態である．したがって，$M \neq 0$ であれば，ψ_M と $\tilde{\psi}_M$ とは異なる状態であり，これらが属するエネルギー固有値 E は 2 重に縮退していることになる．$M=0$ のとき，ψ_0 と $\tilde{\psi}_0$ はともに，L_z の同じ固有値 0 に対応しており，E は縮退していない．つまり

$$\tilde{\psi}_0 = 定数 \times \psi_0$$

である．4.1 節において，反転のもとで不変な系では，縮退のないエネルギー固有状態は確定したパリティ(+1 または −1) をもつことを示した．それと本質的に同様の議論によって，(x,z) 面に関する鏡映によって，ψ_0 は $+\psi_0$ または $-\psi_0$ に変換されることがわかる．

最後に，4.1 節で学んだ，等核 2 原子分子において，式 (4.28) の電子のハミルトニアン Hは電子の座標の反転のもとで不変であり，パリティ演算子と可換であることを思い出していただきたい．式 (4.12b) の P の定義から，P はまた任意の角運動量演算子 $\boldsymbol{l}$ と可換であり，したがって $\boldsymbol{L}$ とも可換である．(本質的に，これは反転 $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$ のもとで $\boldsymbol{\nabla} \to -\boldsymbol{\nabla}$ および $\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla} \to -\boldsymbol{p}$ であり，したがって，

* 演算子 L_z の可能な固有値は $\hbar M$ $(M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$ である．これは，式 (4.65) より $L_z = \sum l_{sz}$ であり，また l_{sz} の可能な固有値が $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \ldots$ であることによる．

$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \wedge \boldsymbol{p} \to +\boldsymbol{l}$ であることによる．）それゆえ，等核 2 原子分子のエネルギー固有状態は，L_z の絶対値と ($L_z = \pm\hbar M$ の 二つの状態は同じエネルギーをもつことを思い出されたい) パリティによって分類しうる．分子の場合，偶と奇のパリティ状態は慣例的にそれぞれ g 状態と u 状態とよばれる．(これはドイツ語で偶と奇を意味する gerade と ungerade に由来する．）さらに，$L_z = 0$ 状態は核間軸を含む面に関する鏡映のもとで確定した鏡映対称性 (+ または −) を有する．

4.4 同 一 粒 子

ヘリウム原子のハミルトニアン

$$H_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \sum_{i=1}^{2} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i{}^2 + \frac{-2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{4.67}$$

は電子の座標に関して対称である．すなわち，2 個の電子をラベルづける番号の置換 (permutation)$1 \leftrightarrow 2$ のもとで不変である．すなわち，

$$H_0(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = H_0(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1) \tag{4.68}$$

これは 2 個の電子が同一 (identical) であるという主張にほかならない．もし H_0 がこの対称性をもたないなら，2 個の電子を区別し，ラベルづけを可能にするような何らかの属性が存在する．つまり，2, 1 ではななくて 1, 2 なのだという理由が存在することになる．このような区別を可能にするしるしは何も存在せず，たとえば，ヘリウムの基底状態において，番号 1 の電子が $\boldsymbol{a}$ 付近の体積要素 $\mathrm{d}V_a$ に存在し番号 2 の電子が $\boldsymbol{b}$ 付近の体積要素 $\mathrm{d}V_b$ に存在する確率というものを問うことには意味がない．単に**一つの**電子が $\mathrm{d}V_a$ に，**もう一つの**電子が $\mathrm{d}V_b$ にいる確率をうんぬんすることにのみ意味がある．

上の議論はまったく一般的である．われわれの 2 電子系に対する**すべての**オブザーバブルは，電子の座標に関して対称的でなければならない．この同じ議論が，電子以外の同一粒子に対しても成り立つし，また，明らかに 2 個より多くの同一粒子を含む系に対しても一般化できる．

式 (4.67) はヘリウム原子に対する近似的なハミルトニアンである．正確なハミルトニアンは (それがどんな形であれ)，やはり電子のラベル 1 と 2 に関して対称でなければならない．このことは，上の議論の道筋に本質的な改良をもたらす．前節で

議論したように，電子はスピンをもっており，正確なハミルトニアン H には，スピン–軌道相互作用を通じてそれが入ってくる．それゆえ H は $H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{s}_1; \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{s}_2)$ の形となる．ここで，$\boldsymbol{s}_1$ と $\boldsymbol{s}_2$ は，電子のスピン角運動量演算子であり，軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{l}_1$, $\boldsymbol{l}_2$ に類比できる．(スピンに関するまともな議論は5章で行う．) 粒子のラベルの入れ換えとは，空間およびスピン変数のラベルの入れ換えを意味することになる．そこで，H に対する対称性の要求は

$$H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{s}_1; \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{s}_2) = H(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{s}_2; \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{s}_1) \tag{4.69}$$

ということになる．とりあえずは粒子ラベルのみに関心があるので，上の方程式をより簡潔に

$$H(1,2) = H(2,1) \tag{4.70a}$$

と書くことにしよう．同様の議論は，もちろん他の内部自由度をもった粒子に対しても適用できる．その場合いつでもすべての粒子ラベルを置換しなければならない．

結果 (4.70a) はただちに一般化される．N 個の同一粒子からなる系に対するハミルトニアン $H(1,2,\ldots,N)$ は，粒子ラベル $1,2,\ldots,N$ の任意の置換のもとで不変でなければならない．特に，1 対の粒子のみを入れ換え $i \leftrightarrow j$，他はそのままにするような置換のもとでの不変性は

$$H(1,\ldots,i,\ldots,j,\ldots,N) = H(1,\ldots,j,\ldots,i,\ldots,N) \tag{4.70b}$$

となる．

この対称性 (4.70) の直接の帰結として，ハミルトニアン H の固有値は縮退することがいえる．(これは，交換縮退として知られている．) 2 個の同一粒子を考えよう．

$$H(1,2)\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

とする．この式でラベル 1 と 2 を入れ換え，式 (4.70a) を用いると

$$H(1,2)\psi(2,1) = E\psi(2,1)$$

が得られる．すなわち，E は 2 重に縮退した固有値であり，$\psi(1,2)$ と $\psi(2,1)$，あるいはこれらの任意の線形結合が固有関数となる．特に，

$$\psi(1,2) \pm \psi(2,1) \tag{4.71}$$

という組合せを選ぶことができる．これらは，それぞれ，置換 $1 \leftrightarrow 2$ のもとで対称および反対称である．

2 個の同一粒子に対するシュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(1,2,t) = H(1,2)\Psi(1,2,t) \tag{4.72}$$

から，波動関数の対称性が運動の定数であることが導かれる．もし $\Psi(1,2,t)$ が，$1 \leftrightarrow 2$ のもとで対称または反対称とすると，式 (4.72) の右辺は同じ対称性をもつ．それは，ハミルトニアン $H(1,2)$ が対称だからである．それゆえ波動関数の増分 $\mathrm{d}\Psi(1,2,t)$ や，微少時間後 $t+\mathrm{d}t$ における波動関数 $\Psi(1,2,t+\mathrm{d}t)$ もまた同じ対称性を有する．式 (4.72) を有限の時間間隔に対して積分することにより，対称な波動関数は常に対称にとどまり，また反対称な波動関数は常に反対称にとどまることがわかる．実際，電子については，反対称の波動関数のみしか自然界には出現しない．このことは，すぐ後でさらに議論する．

はじめに，3 個の同一粒子からなる系について考察しよう．(三つより多くの同一粒子の場合に拡張することは容易であり，そこで新しい様相が現れることはない．) 完全に対称なハミルトニアン $H(1,2,3)$ のエネルギー固有値 E には，粒子ラベルの 6 通りの並べ方に対応して，次の 6 重の縮退がある．

$$(1,2,3) \quad (2,1,3) \quad (2,3,1) \quad (3,2,1) \quad (3,1,2) \quad (1,3,2) \tag{4.73}$$

もし $\psi(1,2,3)$ が $H(1,2,3)$ の固有関数で固有値 E をもっているとすると，置換 (4.73) はほかに 5 個の同じ固有値に属する固有関数をもたらす．これらの 6 個の固有関数から (2 粒子の場合と同様に)1 個の完全に対称な線形結合，すなわち

$$\psi(1,2,3)+\psi(2,1,3)+\psi(2,3,1)+\psi(3,2,1)+\psi(3,1,2)+\psi(1,3,2) \tag{4.74a}$$

と完全に反対称な線形結合，すなわち

$$\psi(1,2,3)-\psi(2,1,3)+\psi(2,3,1)-\psi(3,2,1)+\psi(3,1,2)-\psi(1,3,2) \tag{4.74b}$$

をつくることができる．どれか 1 対のラベルを入れ換えたとき，対称の波動関数 (4.74a) は符号を変えないが，反対称の波動関数 (4.74b) には (-1) が掛かる．6 個の縮退した波動関数，$\psi(1,2,3), \psi(2,1,3)$, etc. から，あと 4 個の独立な線形結合をつくることができる．これらの波動関数は，粒子ラベルの置換にさいして，もっとずっと込み入った対称性をもっている．それらは，完全に対称的でもないし完全に反対称的でもない．

同様の結果が 3 個より多くの粒子に対しても成り立つ．われわれは，いつでも完全に対称な波動関数と完全に反対称な波動関数を得るが，$N>2$ の場合にはそれに

加えてもっとややこしい波動関数が出てくる．自然がこのようなややこしい波動関数を採用しなかったおかげで，われわれはずっと楽ができることになった．すべての実験的な証拠から，同一粒子系の波動関数は，粒子のラベルの入れ換えのもとで常に対称か反対称かのいずれかであることが知られている．さらに，粒子の種類を特定すると，対称性は常にどちらか一方なのである．たとえば，電子，陽電子，陽子，中性子の波動関数は常に反対称であり，光子，π 中間子，K 中間子の波動関数は常に対称なのである．ある特定の粒子に対してどちらのタイプの対称性が成り立つかは，その粒子のスピン角運動量のみに依存する．スピンについては後ほど扱う．ここでは若干のもっともらしい結果を引用するにとどめよう．軌道角運動量のとりうる値が $l = 0, 1, 2, \ldots$ であるのとちょうど同じように，スピン角運動量のとりうる値は $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$ である．経験的な事実として，整数スピン ($s = 0, 1, \ldots$) をもつ同一粒子系の波動関数は対称であり，半整数 (half-integer) スピン ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$) をもつ同一粒子系の波動関数は反対称であることがわかっている．1940 年に Pauli は，スピンと対称性の間のこの相関が成り立つときにのみ同一粒子系の相対論的量子論の構築が可能であることをはじめて示した．Pauli の証明はその後より一般化され，場の量子論の偉大な成功の一例となっている*.

このスピンと対称性との関連には他の側面がある．きわめて弱く相互作用する同一粒子の系を考えよう．第 1 近似としてその相互作用を無視してもよいとする．2 粒子に対して，ハミルトニアンは

$$H(1,2) = H'(1) + H'(2) \tag{4.75}$$

と書くことができる．$H'(1)$ は，固有関数 $\psi_a(1)$ の完全系をもち，それぞれの固有値は E_a であるとしよう．すなわち，

$$H'(1)\psi_a(1) = E_a\psi_a(1)$$

である．1 粒子状態 (single-particle state)ψ_a を用いると，式 (4.75) の対称および反対称の波動関数は

$$\Psi(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1) \tag{4.76}$$

の形になる．反対称の場合，$\Psi(1,2)$ はもし $a = b$ なら 0 になる．つまり，半整数スピンをもつ 2 個の粒子 (たとえば 2 個の電子) は，同じ 1 粒子状態に存在することはできない．この結果は，半整数スピンをもった 2 個よりも多くの粒子の場合にも簡

* 簡単な議論なら Mandl and Shaw, pp. 72–73 参照.

単に一般化できる．そのような系では，どの 1 粒子状態も，たかだか 1 個の粒子が占拠することしかできない．これが**パウリの排他原理** (Pauli exclusion principle) である．この形の言い方が通用するのは，相互作用のない粒子の系に限られる．半整数のスピンをもつ同一粒子の系に対する波動関数の反対称性の要求の方は常に満足され，これがパウリ原理の一般的な言い方になっている．

整数スピンの粒子に対してはここで述べたような制限は何もない．対称の場合，式 (4.76) において $a = b$ ととることは可能であり，同じその 1 粒子状態を何個の粒子が占拠してもかまわない．この違いが，粒子のスピンとその粒子が従う量子統計との間の関係をもたらす．半整数スピンの粒子はフェルミ–ディラック統計に従い，**フェルミオン** (fermion) として知られている．整数スピンの粒子はボーズ–アインシュタイン統計に従い，**ボゾン** (boson) として知られている*.

上では，電子や陽子や π 中間子になどを粒子として扱ってきた．どういうものがここでいう 1 個の粒子と見なせるだろうか？ 1 個の陽子は 3 個の (スピン $\frac{1}{2}$ の) **クォーク** (quark) からなり，1 個の π 中間子は 2 個のクォークからなっている．それならば，(1 個の陽子と 1 個の電子とからなっている) 水素原子も 1 個の粒子と見なしてよいのだろうか？ あるいは，(2 個の陽子と 2 個の中性子とからなる) α 粒子も 1 個の粒子なのだろうか？ その答は，条件付きの「イエス」である．これらはすべて，ある条件のもとで 1 個の複合粒子と見なすことができ，上の同一粒子に対する議論を適用できる．その条件とは，複合粒子の内部自由度の励起エネルギーが系の相互作用のエネルギーに比べて大きいということである．つまり，その複合粒子がその基底状態にとどまっているという条件のもとにである．複合粒子は，構成要素のもつ角運動量のベクトル的な合成によって決まるスピンをもつ．もしこのスピンが整数値をとるなら，複合粒子はボゾンとしてふるまう．もしそれが半整数値をとるならフェルミオンとしてふるまう．(5 章で議論する予定の) 量子力学における角運動量の合成の規則によると，奇数または偶数のフェルミオンを含んだ複合粒子は，それぞれフェルミオンまたはボゾンとしてふるまう．たとえば，主要なヘリウム同位体 ^{4}He の原子 (その原子核は α 粒子である) と他の同位体 ^{3}He の原子 (その原子核は 2 個の陽子と 1 個の中性子からなる) は，それぞれボーズ–アインシュタイン統計とフェルミ–ディラック統計に従う．この統計の違いが，液体 ^{4}He と液

* ボーズ–アインシュタインおよびフェルミ–ディラック統計とその黒体放射や金属中の電子などへの応用の議論については，Mandl, Chapter 9–11 参照.

体 ^{3}He の物性の大きな違いを説明する．もちろん上で述べたすべての結論を支持する，さらにたくさんの数え切れないほどの証拠が存在する．黒体放射 (black-boday radiation) をボーズ–アインシュタイン統計に従う光子気体として記述できることがあげられる．電子がパウリの排他原理に従うフェルミオンであるということは，その金属中や半導体中でのふるまいによって，また原子の電子構造による元素の周期表の説明によって証拠づけられている．後者はまた，分子やその他の諸々の事柄を理解する基礎となっている．

4.4.1 周　期　表

原子の性質，したがってすべての物質の性質，つまり現存する世界は，決定的にパウリの排他原理に依存している．ここでは，この主張が正しいことを示し，同時に，周期表のきわだった性質がパウリ原理によって原子の電子構造からいかにして説明できるかを示そう*．

最低次の近似として，電子間のクーロン斥力を無視し，各電子は点状の核電荷 Ze のつくるクーロン場の中を独立に運動しているものとする．2.5.2 項で議論したように，各電子の波動関数とエネルギー準位は水素的な系のものとなる．次の近似として，電子–電子相互作用を何とか考慮に入れる必要がある．核電荷 Ze は負の電子に取り囲まれており，任意の 1 電子が感じる場は，周囲の電子で遮蔽された核電荷 Ze による場である．各電子が経験するこの遮蔽された場は，中心力ポテンシャルによって近似できる．(これは中心力場近似として知られている．) その結果，水素原子のときと同様に，主量子数 $n\ (=1,2,\ldots)$，軌道角運動量量子数 $l\ (=0,1,\ldots,n-1)$，および軌道磁気量子数 $m\ (=l,l-1,\ldots,-l)$ によってラベルづけれらる 1 粒子状態が得られる．それに加えて電子のスピンも考慮する必要がある．5.3 節で，スピン $\frac{1}{2}$ の粒子に対して，スピン角運動量の z 成分 s_z は，二つの値 $s_z=\hbar m_s (m_s=\pm\frac{1}{2})$ のみをとりうることを知るだろう．これらの $m_s=\frac{1}{2}$ と $m_s=-\frac{1}{2}$ のスピン状態はそれぞれスピン上向き (↑) およびスピン下向き (↓) とよばれる．2.5.2 項より，水素的系に対してはエネルギー準位は主量子数 n にのみ依存し，l や m_l に関しては縮

* 原子構造の詳細な議論は，たとえば Fano and Fano, Chapter 18 や，Gasiorowicz, Chapter 19 を参照．より進んだレベルのすぐれた解説が Bethe and Jackiw, Chapter 4 に与えられている．

退していることを知っている．これはさらに，$m_s = \pm\frac{1}{2}$ に関しても縮退している*．

遮蔽されたポテンシャルの場合には，l に関する縮退は除去される．準位はいまや n と l に依存することになり，準位 E_{nl} は $2(2l+1)$ 重縮退となる．量子数が (n, l) であるような状態は，原子の (nl) **オービタル** (orbital) または (nl) **軌道関数**といわれ，$2(2l+1)$ 個のそのような軌道関数の集まりは (nl) 殻 (shell) といわれている．

準位の順番は以下のようにして得られる．電子が核から離れているときには，核荷電 Ze が $Z-1$ 個の電子によって遮蔽されているように見える．つまり，電子は実質的に電荷 e を見ていることになる．核の近傍では，電子は遮蔽されない全核荷電 Ze からの場を感じる．式 (2.89) から，軌道角運動量 l が増すにつれて遠心力の障壁は増大することを知っている．この障壁の効果は，それぞれの与えられた n の値ごとに次のように働く．大きな l の値をもった電子は，強い引力の働く，原子内部の遮蔽のない領域には深く入り込めない．それゆえ，与えられた n の値に対して，エネルギー E_{nl} は l とともに増大する．このことからエネルギー準位 E_{nl} の順番は，エネルギーの増える順に次のようになる．

$$1\mathrm{s}, 2\mathrm{s}, 2\mathrm{p}, 3\mathrm{s}, 3\mathrm{p}, [4\mathrm{s}, 3\mathrm{d}], 4\mathrm{p}, [5\mathrm{s}, 4\mathrm{d}], 5\mathrm{p}, [6\mathrm{s}, 4\mathrm{f}, 5\mathrm{d}], 6\mathrm{p}, [7\mathrm{s}, 5\mathrm{f}, 6\mathrm{d}] \tag{4.77}$$

括弧でくくった準位はきわめて近いエネルギーを有する．その理由は，n が増大するにつれ (たとえば $n=3$ から $n=4$ に) エネルギーが増大するのに対して，l が減少するにつれ (たとえば $l=2$ から $l=0$ に) エネルギーは減少するからである．この両者の変化は反対の向きをもつ．それらの準位の間の順番は，ここでの定性的な議論だけでは尽くせない詳細に依存する．

周期表は，式 (4.77) で与えられるようなエネルギーの増大する順に原子軌道関数を満たしていくことによって得られる．パウリ原理により，占拠された軌道関数のおのおのには正確に 1 個ずつの電子が収容される．表 4.1 は，最初のいくつかの元素に対してこの原則がどのように働くかを示している．表の第 3 列は原子の基底状態の**配置** (configuration) を表す．すなわち基底状態において占拠されている軌道関数の一覧を示す．たとえば，リチウムに対する $(1\mathrm{s})^2(2\mathrm{s})$ という記載は，2 個の電子が (1s) 殻を占拠していることを示す (1 個はスピン上向きであり，1 個はスピン下向きである)．(1s) 殻はそれで満杯になるので，3 個目の電子は (2s) 状態に向かわなければならない．満杯の殻は**閉殻** (closed shell) ともよばれる．

* ここでは，スピン–軌道相互作用は無視している．この場合エネルギーは電子のスピンの向きにはよらず，したがって s_z の値によらない．

表 4.1　周期表の最初の部分

原子番号 Z	元　素	配　置
1	H	(1s)
2	He	$(1s)^2$
3	Li	(He)(2s)=$(1s)^2$(2s)
4	Be	(He)$(2s)^2$
5	B	(He)$(2s)^2$(2p)
6	C	(He)$(2s)^2(2p)^2$
7	N	(He)$(2s)^2(2p)^3$
8	O	(He)$(2s)^2(2p)^4$
9	F	(He)$(2s)^2(2p)^5$
10	Ne	(He)$(2s)^2(2p)^6$
11	Na	(Ne)(3s)
12	Mg	(Ne)$(3s)^2$
13	Al	(Ne)$(3s)^2$(3p)
14	Si	(Ne)$(3s)^2(3p)^2$
15	P	(Ne)$(3s)^2(3p)^3$
16	S	(Ne)$(3s)^2(3p)^4$
17	Cl	(Ne)$(3s)^2(3p)^5$
18	Ar	(Ne)$(3s)^2(3p)^6$
19	K	(Ar)(4s)
20	Ca	(Ar)$(4s)^2$
21	Sc	(Ar)$(4s)^2$(3d)
22	Ti	(Ar)$(4s)^2(3d)^2$
⋮	⋮	⋮

原子の性質は，主としてその電子配置によって説明される．希ガス原子はとりわけ安定で化学的に不活性である．これらの配置が特別に安定なのは，その次の非占拠の軌道関数がかなり高いエネルギーのところにあり，励起状態への励起エネルギーが大きくなるからである．ヘリウムに対しては (1s) 殻が満杯である．最も低い励起状態は (1s)(2s) と (1s)(2p) という配置に対応しており，基底状態から 20eV も高いところにある．同様にイオン化エネルギーも 24.6eV という例外的に大きな値をもつ．Z の順番で次の希ガスはネオンであり，$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ という基底状態の配置をもつ．すなわち，$n=2$ の殻はすべて詰まっている．$Z=18$ では，希ガスのアルゴンは (3p) 殻までの殻がすべて詰まった基底状態をもつ．これは意外である．$n=3$ の殻がすべて詰まったところにエネルギーの間隙があくと予測しても不思議

はない．実際には，(3s) と (3p) の殻は詰まっているが (3d) 殻はあいている．これは次のように説明される．(3p) 軌道関数と (3d) 軌道関数の間にはかなり大きなエネルギー間隙があるのだが，これは遠心力の障壁が，(3d) に対するものの方が (3p) に対するものよりもずっと大きいからである．このことは，1 粒子エネルギー準位 E_{nl} の l 依存性と遠心力障壁の効果をあらためて明らかにする．しかし，この種の議論は慎重に，しかもエネルギー準位に関する知識にもとづいてなされなければならない．たとえば，遠心力ポテンシャルは (2s) 殻と (2p) 殻の間には大きなエネルギー間隙をもたらさない．その結果として，ベリリウムの基底状態 $(1s)^2(2s)^2$ はかなり容易に $(1s)^2(2s)(2p)$ に励起することができ，したがってベリリウムには化学的な活性がある．上と同様の議論は，他の希ガスに対しても適用できる．

これらの閉殻配置の大きな安定性のために，原子の大部分の性質は，外部の不完全殻の電子によってもたらされる．不完全殻の電子配置が類似した原子は類似の性質を示す．たとえば，光学的スペクトルが似ていたり，化学的なふるまいが似ている．というわけで，アルカリ原子は基底状態配置

$$(\text{希ガス配置})(n\mathrm{s})$$

をとる．ここで，$n = 2, 3, 4, \ldots$ は Li, Na, K, ... に対応する．励起状態で (ns) 電子は，より高い励起軌道関数に上げられており，線スペクトルは，光子の放出を伴ったこれらの間遷移に対応している．アルカリ原子の準位構造は，最外の (ns) 殻における電子の主量子数 n の値が異なっているだけである．それゆえ，これらの準位構造と光学スペクトルはきわめて類似している．元素の化学的な性質もまた価電子 (valence electron) によって，つまり，安定な閉殻の外側にある電子によって支配される．アルカリ原子の族は，最外 (ns) 殻に 1 個の価電子をもっており，化学的な特性がきわめてよく似ている．同様の議論は，他の元素の族に対しても適用できる．たとえば，ハロゲンの F, Cl, ... は，$(n\mathrm{p})^5$ という最外殻配置 ($n = 2, 3, \ldots$) をもっているし，またアルカリ土類元素である Mg, Ca, ... は

$$(\text{希ガス配置})(n\mathrm{s})^2$$

という配置をもっている．

多電子原子の記述を，中心力ポテンシャル (遮蔽されたクーロン・ポテンシャル) と，Z 個の異なる原子軌道関数の積であるような波動関数を用いて行うことは近似にすぎない．この波動関数はパウリの原理を満たすものの，波動関数の反対称性の

効果を十分には取り込むことができない．さらに，電子–電子斥力は電子間の相関効果を引き起こすが，電子が中心力ポテンシャルのもとで互いに独立に運動するというここで行った近似では，その効果を取り入れることができない．真のハミルトニアンはこの電子—電子斥力の項 $(\sum e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{ij})$ を含んでおり，変数分離可能とならない．その結果，波動関数は Z 個の 1 粒子波動関数の単なる積とはならず，そのような積の和となるのである．最後に，上ではスピン–軌道相互作用を無視してきた．この効果は軽い原子に対しては小さな補正に過ぎないが，重い原子に対しては大きな効果をもつので考慮する必要がある．

問　　題

4.1 z 軸まわりの無限小角 α の回転のもとで，N 粒子系の波動関数 $f(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$ は

$$f'(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)=f(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)-\alpha\frac{\mathrm{i}}{\hbar}L_z(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) \tag{4.78}$$

に変換される．演算子 L_z を導き，その意味を解釈せよ．

4.2 2 粒子の角運動量演算子 $\boldsymbol{l}_1$ と $\boldsymbol{l}_2$ は通常の角運動量の交換関係 (3.44)，すなわち

$$[l_{nx},l_{ny}]=\mathrm{i}\hbar l_{nz},\quad \text{etc.},\qquad [l_{nx},\boldsymbol{l}_n{}^2]=0,\quad \text{etc.},\qquad (n=1,2,\ldots) \tag{4.79a}$$

を満たす．ここで，etc. は x,y,z の巡回置換によって得られる同様の式を指す．さらに，$\boldsymbol{l}_1$ と $\boldsymbol{l}_2$ は互いに他と交換する：

$$[l_{1j},l_{2j}]=0\qquad (j,k=x,y,z) \tag{4.79b}$$

演算子 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2$ もやはり角運動量の交換関係

$$[L_x,L_y]=i\hbar L_z,\quad \text{etc.},\qquad [L_x,\boldsymbol{L}^2]=0,\quad \text{etc.}, \tag{4.80a}$$

および

$$[\boldsymbol{l}_n{}^2,L_j]=[\boldsymbol{l}_n{}^2,\boldsymbol{L}^2]=0 \tag{4.80b}$$

は満たされるが，$\boldsymbol{L}^2$ は $\boldsymbol{l}_1$ や $\boldsymbol{l}_2$ の成分とは交換しない

$$[\boldsymbol{L}^2,l_{1x}]\neq 0 \tag{4.80c}$$

ことを示せ．

4.3 対称性の議論を用いて問題 3.2 を解け．

4.4 リチウム原子の最低のいくつかのエネルギー準位は，$(1\mathrm{s})^2(nl)$ という配置をとる．これらの状態のパリティを求め，電気双極子遷移に対するパリティ選択則によって，リチウムのどの励起状態から基底状態への遷移が許容され，どの遷移が禁止されるかを決定せよ．

4.5 原子遷移において，放射の吸収と放出に対する電気双極子遷移以外の機構が存在する．状態 $\psi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z)$ から状態 $\psi_{\mathrm{f}}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z)$ への電気四重極子遷移の行列要素は

$$Q_{\mathrm{fi}} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_Z \psi_{\mathrm{f}}^*(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z) \left[\sum_{j=1}^{Z} x_j z_j\right] \psi_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z)$$

で与えられる．電気四重極子遷移に対するパリティ選択則を導け．

5

角運動量 I — 理論

この章でわれわれは量子力学における角運動量の理論をかなり一般的に，また詳しく展開しよう．角運動量が重要なのは，それがもっぱら系の回転対称性に依存し，保存則に関係するからである．それは，したがって近似計算に頼らざるをえないような複雑な系についても，正確な結果の演繹(えんえき)を可能にする．これらの正確な結果は，考えている物理系を知るのにも，その系に対して近似的な取扱いをするのにもしばしばきわめて重要である．本書の範囲では角運動量の理論を包括的に取り扱い，すべての結果の完全な証明を与えることはできない．幸いたいていの目的には，結果を理解し，その知識を得るだけで十分である．

ところで，この章と後の章で取り扱う系は複雑なので，波動関数と状態に対して今まで使ってきた表記法をそのまま使うと厄介になる．ディラック表記法はもっと便利で広く使われているので，それを 5.1 節で解説をしておこう．この章では数学的形式論が中心になるが，次章ではその重要性を示す角運動量理論の実際的な応用が多く現れ，出て来る方程式の量もかなり減るので，バランスはとれよう．

5.1　ディラック表記法

さて，**ディラック表記法** (Dirac notation) を導入しよう．異なった状態 $a, b, \cdots$ を特徴づける波動関数に対して $\psi_a, \psi_b, \cdots$ と書くかわりに，$|\psi_a\rangle$, $|\psi_b\rangle$, $\cdots$ と書こう．あるいは $|a\rangle$, $|b\rangle$, $\cdots$ と書いてもよい．ここで，$a, b, \cdots$ は単に波動関数が $\psi_a, \psi_b, \cdots$ である状態のラベルである．$a, b, \cdots$ としては，これらの状態を曖昧さなく特徴づけるものであれば何を使ってもよい．たとえば，式 (2.92) で与えられる波動関数をもっ

た，中心力ポテンシャルの中にある粒子に対しては，$|\psi_{nlm}\rangle$ のかわりに $|n,l,m\rangle$ と書いてもよい．記号 $|\ \rangle$ は Dirac によって導入され，彼はこれを**ケット**（または系の状態，すなわち波動関数を特徴づけることから**状態ケット**）と名づけた．われわれがディラック表記法を使うのは，かなり込み入った数学をコンパクトに記述するためである．これは必ずしも Dirac の精神を尊重してはいない．彼にとっては，それは量子力学の非常に一般的で，きわめて深い意味をもった定式化にふさわしい表記法であった[†]．

さて，われわれが今までに得た結果をディラック表記法で書いていこう．$|a\rangle = |\psi_a\rangle$ と $|b\rangle = |\psi_b\rangle$ を使って，ケット $|a\rangle$ と $|b\rangle$ のスカラー積は $\langle b|a\rangle$ と表され，通常のやり方で[‡]

$$\langle b|a\rangle = \langle \psi_b|\psi_a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi_b^*(\boldsymbol{r})\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{5.1}$$

と定義される．この明示的な定義から，スカラー積の次のような基本的性質が導かれる．

(i)

$$\langle b|a\rangle^* = \langle a|b\rangle \tag{5.2}$$

(ii) 任意のケット $|d\rangle$ と，複素数の係数λ，μをもった

$$|c\rangle = \lambda|a\rangle + \mu|b\rangle$$

とのスカラー積は

$$\langle d|c\rangle = \lambda\langle d|a\rangle + \mu\langle d|b\rangle \tag{5.3}$$

で与えられる．この複素共役をとって式 (5.2) を使うとこの式から $\langle c|d\rangle$ が得られる．

$$\langle c|d\rangle = \lambda^*\langle a|d\rangle + \mu^*\langle b|d\rangle \tag{5.4}$$

(iii) すべての波動関数 $\psi_a(\boldsymbol{r})$ に対して

$$\langle a|a\rangle > 0 \tag{5.5}$$

[†] ディラックの定式化の導入は 12 章で行う．この部分は本書のどこで必要というわけではないが，理解を深めるのに役立つので，ここでそれを勉強してもよい．（12 章は，1–3 章までの内容に関係するだけである．—本書の表見返しの流れ図参照．）

[‡] 式 (5.1) から a と b の順序が重要なことは明らかだ．$|a\rangle$ と $|b\rangle$ の，あるいは $|a\rangle$ の $|b\rangle$ とのスカラー積を述べたとき，それは $\langle a|b\rangle$ ではなくて $\langle b|a\rangle$ のことであるということに必ずしもこだわりはしない．文脈からその意味は明らかであろう．記号 $\langle\ |$ は**ブラ**とよばれているが，独立な存在としてそれを導入することは必ずしも必要ではない．それは単にスカラー積の左側として現れるだけである．ブラとケットの名前はもちろん $\langle\ \rangle$=bra(c)ket から来ている．

ケット $|a\rangle$ は

$$\langle a|a\rangle = 1 \tag{5.6}$$

を満たすとき 1 に規格化されている (あるいはノルム 1 をもつ) といい，二つのケット $|a\rangle$ と $|b\rangle$ が

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle = 0 \tag{5.7}$$

を満たすとき直交しているという．

もし，$\xi_1(\boldsymbol{r}), \xi_2(\boldsymbol{r}), \cdots$ が正規直交化された波動関数の完全系であれば

$$\langle \xi_m|\xi_n\rangle = \delta_{mn} \tag{5.8}$$

を満たし，その完全系のセット $\xi_1(\boldsymbol{r}), \xi_2(\boldsymbol{r}), \cdots$ による任意の波動関数 $\psi_a(\boldsymbol{r})$ の展開はディラック表記法では

$$|a\rangle = \sum_n c_a(n)|\xi_n\rangle \tag{5.9a}$$

となる．この式と $|\xi_m\rangle$ とのスカラー積をとると，展開係数

$$c_a(m) = \langle \xi_m|a\rangle \tag{5.9b}$$

が得られ，式 (5.9a) は

$$|a\rangle = \sum_n |\xi_n\rangle\langle \xi_n|a\rangle \tag{5.10}$$

と書くことができる．ふつうは表記法を簡単にして (ちょうど $|\psi_a\rangle$ を $|a\rangle$ と書いたように) $|\xi_n\rangle$ を $|n\rangle$ と書く．このとき，式 (5.10) は

$$|a\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|a\rangle \tag{5.11}$$

となる．

1.2 節でわれわれは演算子，特にオブザーバブルを表すエルミート演算子を定義した．ある演算子 A は波動関数の変換の処方を与える．つまり，波動関数 ψ に作用する A はその波動関数を $\chi = A\psi$ に変える．ディラック表記法で書けば，A は $|\psi\rangle$ を $|\chi\rangle = A|\psi\rangle$ に変換する．ここで A によって $|\psi\rangle$ が変換される状態を記号 χ で表した．あるいは，この状態を $A\psi$ と表し，

$$|\chi\rangle = |A\psi\rangle = A|\psi\rangle \tag{5.12}$$

と書くこともできる．式 (5.12) と勝手なケット $|\phi\rangle$ とのスカラー積をとると

$$\langle \phi|\chi\rangle = \langle \phi|A\psi\rangle = \langle \phi|A|\psi\rangle \tag{5.13}$$

となる．たとえば，スピンをもたない 1 個の粒子に対しては，その波動関数は $\boldsymbol{r}$ の関数 [$\phi = \phi(\boldsymbol{r})$ など] であり，演算子 A は $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ の関数，すなわち $A = A(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)$ なので式 (5.13) の意味は

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\phi^*(\boldsymbol{r})\chi(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\phi^*(\boldsymbol{r})A(\boldsymbol{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r})$$

ということである．式 (5.13) と式 (5.2) より

$$\langle\phi|A|\psi\rangle^* = \langle\phi|A\psi\rangle^* = \langle A\psi|\phi\rangle \tag{5.14}$$

となる．ここで，この式の右辺を $\langle A|\psi|\phi\rangle$ と書くのは意味のないことで，そう書いてはいけないことに注意せよ．$\langle\phi|A|\psi\rangle$ は演算子 A の状態 $|\phi\rangle$ と $|\psi\rangle$ の間の行列要素とよばれる．

エルミート演算子 A の定義である式 (1.13) は簡単にディラック表記法に翻訳できる．すなわち，任意の二つのケット $|\phi\rangle$ と $|\psi\rangle$ に対して

$$\langle\phi|A\psi\rangle = \langle A\phi|\psi\rangle \tag{5.15a}$$

となるので，式 (5.13) と式 (5.14) から

$$\langle\phi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A|\phi\rangle^* \tag{5.15b}$$

と書くことができる．

5.2 系の角運動量

4.3 節では角運動量演算子 $\boldsymbol{J}$ は交換関係

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z, \quad \text{etc.} \tag{5.16}$$

を満たす三つのエルミート演算子 J_x, J_y, J_z として定義された．ここで etc. は x, y, z の巡回置換 (つまり $x \to y \to z \to x$) によって得られる同じような二つの式を表す．系のすべての角運動量の性質は，これらの交換関係から直接に出てくる．2.3 節では軌道角運動量の性質は $l_z = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial\phi$ のようなあらわな表式から導かれたが，ここでは $\boldsymbol{J}$ をそのような微分演算子だと考えないことにする．したがって，以下に導かれる結果はもっと広く一般的に応用できる．

$\boldsymbol{J}^2$ を

$$\boldsymbol{J}^2 = {J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2 \tag{5.17}$$

で定義すると，

$$[J_j, \boldsymbol{J}^2] = 0 \qquad (j = x, y, z) \tag{5.18}$$

となることを示せる．4.3 節でわれわれは $\boldsymbol{J}^2$ の回転不変性からこの結果を導いたが，これはまた交換関係 (5.16) から，交換関係に関する恒等式 (3.5) を使って導くこともできる．[問題 3.1 参照．そこでは，$\boldsymbol{J}$ のかわりに $\boldsymbol{l}$ と書いて，同じ結果が導かれている．すなわち，式 (3.44d) は恒等式 (3.5) だけを使って式 (3.44c) から導かれる．]

$\boldsymbol{J}$ の成分は互いに交換しないので，そのうちの一つだけを $\boldsymbol{J}^2$ と同時に決めることができる．慣例にならってこの成分を J_z とよぼう．$\boldsymbol{J}^2$ と J_z の同時の固有状態を決めるために，固有値方程式

$$\boldsymbol{J}^2|J, M\rangle = \hbar^2 J(J+1)|J, M\rangle \tag{5.19}$$

$$J_z|J, M\rangle = \hbar M|J, M\rangle \tag{5.20}$$

をしらべよう．すなわち，$|J, M\rangle$ は $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の固有値がそれぞれ $\hbar^2 J(J+1)$ と $\hbar M$ であるような同時固有状態である．この段階では J と M はこれから決めることになる未知のパラメターである．読者はすでによく知っているであろうが，$\boldsymbol{J}^2$ の固有値を $\hbar^2 J(J+1)$ と書くことのありがたみを読者もすでに経験しておられるだろう*．

5.2.1 基本的結果

たいていの目的のためには，系の角運動量についての基本的な結果を知り，それを理解する方が，その結果の導出を詳しく学ぶよりもはるかに大事である．したがって，ここではこの基本となる結果を述べ，それを検討することから始めよう．

---

* $\boldsymbol{J}^2$ と J_z だけでは系の状態を完全に決めるには十分ではない．可換なオブザーバブルの完全な組をつくるには，他にもっと多くの可換なオブザーバブル $A, B, \ldots$ (これらをまとめて Q で表す) が必要である．(たとえば，中心力ポテンシャルの中にある 1 個の粒子に対しては，交換するオブザーバブルの完全な組は $\boldsymbol{l}^2$ と l_z とハミルトニアン H からなる．) このとき固有ケットは $|q, J, M\rangle$ と書かれ，

$$Q|q, J, M\rangle = q|q, J, M\rangle \tag{5.21}$$

となる．固有値 q がある一定の値の場合だけを考えているときにはケットから q というラベルを落とすことにする．

(1) $\boldsymbol{J}^2$ の固有値は $\hbar^2 J(J+1)$ であり，J は

$$J = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{5.22a}$$

という値をとる．

(2) $\boldsymbol{J}^2$ の与えられた一つの固有値，すなわち，(5.22a) の値の一つに対応して，J_z は $\hbar M$ の固有値をもつ．ここで M は

$$M = J, J-1, \ldots, -J \tag{5.22b}$$

の $2J+1$ 個の値をとる．

オブザーバブルの異なった固有値に属する固有状態は直交する．それらはまた，

$$\langle J', M' | J, M \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \tag{5.23}$$

を満たすように規格化されているとする．

軌道角運動量の場合での相当した名前からの類推により，J と M をそれぞれ**角運動量量子数**と**磁気量子数**とよぶ．軌道角運動量量子数 l は整数値 $l = 0, 1, 2, \ldots$ だけをとるが，式 (5.22a) からわかるように J は半整数値 $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$ もとる．これらの半整数値は，後で見るようにスピンに関係している．特定の系で J のすべての値がとれるわけではない．実際にどの値が実現するは系による．これに反して，J が決まれば，J_z は常に $\hbar J, \hbar(J-1), \ldots, -\hbar J$ の $2J+1$ 個のすべての値をとる．さらに，$M = J, \ldots, -J$ をもった $2J+1$ 個の固有状態 $|J, M\rangle$ は，空間の特別な方向が球対称性をこわす (たとえば 1 個の原子に対して電場や磁場をかけるとこのようのことが起こる) ことがない限り同じエネルギーをもつ，すなわち縮退している．このような縮退が起こる理由はもちろん等方的な系に対しては z 軸の方向をどのように選ぶかということ (これによって M の値が決まる) が重要ではないことになる．

5.2.2 昇降演算子 $J_\pm$

量子数 J と M のとりうる値 (5.22) を導くことは，角運動量演算子のある一般的な性質にもとづいている．その性質はまた，実際の計算で非常に役に立つ．ここで，この性質を導いておこう．この章の終りの★付きの 5.8 節で，われわれはこの性質を使って角運動量量子数のとりうる値 (5.22) を求める．

演算子

$$J_\pm = J_x \pm \mathrm{i} J_y \tag{5.24}$$

を定義すると，交換関係 (5.16)，(5.18) からただちに

$$[J_z, J_\pm] = \pm\hbar J_\pm, \qquad [\boldsymbol{J}^2, J_\pm] = 0 \tag{5.25}$$

を示すことができる．[式 (5.24),(5.25) の複号はいつも同順であることに注意．] 式 (5.24), (5.25) から

$$\boldsymbol{J}^2 J_\pm|J,M\rangle = J_\pm \boldsymbol{J}^2|J,M\rangle = \hbar^2 J(J+1)J_\pm|J,M\rangle \tag{5.26}$$

と

$$J_z J_\pm|J,M\rangle = J_\pm(J_z \pm \hbar)|J,M\rangle = \hbar(M \pm 1)J_\pm|J,M\rangle \tag{5.27}$$

が出てくる．したがって，$J_\pm|J,M\rangle$ は $\boldsymbol{J}^2$ の固有状態で固有値が $\hbar^2 J(J+1)$ であり，また J_z の固有状態で固有値が $\hbar(M \pm 1)$ であるような状態である．すなわち，比例因子は別にして，$J_+|J,M\rangle$ は $|J,M+1\rangle$ であり，$J_-|J,M\rangle$ は $|J,M-1\rangle$ である．つまり，

$$J_\pm|J,M\rangle \propto |J,M\pm 1\rangle \tag{5.28a}$$

$J_\pm$ は**階段演算子**または**昇降演算子**とよばれる．$J_\pm$ を $|J,M\rangle$ にくり返し作用することによって同じ $\boldsymbol{J}^2$ の固有値 $\hbar^2 J(J+1)$ をもち，J_z については固有値 $\hbar(M \pm 1), \hbar(M \pm 2), \ldots$ をもった状態 $|J,M\pm 1\rangle, |J,M\pm 2\rangle, \ldots$ がつくられる．

式 (5.28a) は，(比例因子ぬきでも) 角運動量のいろいろな問題を取り扱うときに，たとえば角運動量の和を考えるときに，たいへん役に立つことがわかるだろう．完全を期すために，ここではこの比例因子を引用しておこう．この因子は 5.8 節で導かれる．固有ケット $|J,M\rangle$ の位相因子*の慣例的な定義では式 (5.28a) は

$$\begin{aligned} J_\pm|J,M\rangle &= \hbar[J(J+1) - M(M\pm 1)]^{1/2}|J,M\pm 1\rangle \\ &= \hbar[(J\mp M)(J\pm M+1)]^{1/2}|J,M\pm 1\rangle \end{aligned} \tag{5.28b}$$

となる．最後の行から

$$J_+|J,J\rangle = 0, \quad J_-|J,-J\rangle = 0 \tag{5.29}$$

となることがわかる．これらの関係は，演算子 $J_\pm$ によって $|J,M\rangle$ から $|J,M\pm 1\rangle$ をつくり出す処方 (5.28) が $M = \pm J$ で破綻するということを示している．すなわち，$\boldsymbol{J}^2$ の与えられた固有値 $\hbar^2 J(J+1)$ に対しては，J_z の最大と最小の固有値は $\hbar M = \pm\hbar J$ であり，その結果 $M = J, J-1, \ldots, -J$ をもった $2J+1$ 個の状態 $|J,M\rangle$ をもたらす．

---

* 実数の α に対して，二つの波動関数 ψ と $\psi e^{i\alpha}$ は同じ状態を表すのと同様に，二つのケット $|\psi\rangle$ と $e^{i\alpha}|\psi\rangle$ も同じ状態を表す．

5.3 スピン $\frac{1}{2}$

軌道角運動量を量子化すると整数の $l = 0, 1, 2, \ldots$ をもつ角運動量量子数 l が出てきた．前の節で，われわれは系の角運動量量子数が $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$ という半整数の値をもつ可能性のあることを知った．自然がこれらの半整数の値を利用するというのは注目に値する．それらは，粒子が静止系でもつ固有の角運動量，すなわち，スピンに関係している．電子，陽子，中性子やもっと不安定な多くの自然界に現れる粒子がスピン $\frac{1}{2}$ をもつという決定的な証拠がある．

$J = \frac{1}{2}$ の場合に対する前節の理論はスピン $\frac{1}{2}$ の粒子の角運動量を取り扱う理論的枠組を与える．慣例的にスピン角運動量量子数に対しては，$J = \frac{1}{2}$ のかわりに $s = \frac{1}{2}$ と書き，スピン角運動量演算子に対しては $\boldsymbol{J}$ のかわりに $\boldsymbol{s}$ と書く．$\boldsymbol{s}^2$ は固有値 $\hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2$ をもち，s_z はスピンが z 軸に平行 (上向きスピン $\uparrow$) と反平行 (下向きスピン $\downarrow$) に相当するちょうど二つの固有値 $\hbar m_s (m_s = \pm\frac{1}{2})$ をもつ．それに対応する s_z の固有状態は

$$|\alpha\rangle = |m_s = \tfrac{1}{2}\rangle \qquad |\beta\rangle = |m_s = -\tfrac{1}{2}\rangle \tag{5.30}$$

と表される．すなわち，

$$s_z|\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle, \qquad s_z|\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\beta\rangle \tag{5.31a}$$

となる．状態 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ は s_z の異なる固有状態に属するので，それらは直交する．また，次のように規格化されていると仮定しよう．

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1, \qquad \langle\beta|\beta\rangle = 1, \qquad \langle\alpha|\beta\rangle = 0 \tag{5.32}$$

スピン $\frac{1}{2}$ に対して，角運動量交換関係 (5.16) は

$$[s_x, s_y] = \mathrm{i}\hbar s_z, \qquad \text{etc.} \tag{5.33}$$

と書かれ，昇降演算子 $s_\pm$ に関する式 (5.28b) は

$$s_\pm|m_s\rangle = (s_x + \mathrm{i}s_y)|m_s\rangle = \hbar[\tfrac{3}{4} - m_s(m_s \pm 1)]^{1/2}|m_s \pm 1\rangle \tag{5.34}$$

となる．これらの式から

$$s_x|\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2}|\beta\rangle \qquad s_x|\beta\rangle = \frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle \tag{5.31b}$$

$$s_y|\alpha\rangle = \mathrm{i}\frac{\hbar}{2}|\beta\rangle \qquad s_y|\beta\rangle = -\mathrm{i}\frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle \tag{5.31c}$$

が得られる．

勝手なスピン状態 $|\chi\rangle$ は次のように $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の線形重ね合せで表される．

$$|\chi\rangle = |\alpha\rangle a_1 + |\beta\rangle a_2 \tag{5.35}$$

ここで，a_1, a_2 は複素数であり，$|\chi\rangle$ と $|\alpha\rangle$ および $|\beta\rangle$ とのスカラー積をとることによって求められる．

$$a_1 = \langle\alpha|\chi\rangle, \qquad a_2 = \langle\beta|\chi\rangle \tag{5.36}$$

これらの展開係数を式 (5.35) に代入すると

$$|\chi\rangle = |\alpha\rangle\langle\alpha|\chi\rangle + |\beta\rangle\langle\beta|\chi\rangle \tag{5.37}$$

となり，固有状態の展開に関する式 (5.11) の形をもつ．もし $|\chi\rangle$ が規格化されていれば，条件

$$\begin{aligned} 1 = \langle\chi|\chi\rangle &= \langle\chi|\alpha\rangle\langle\alpha|\chi\rangle + \langle\chi|\beta\rangle\langle\beta|\chi\rangle \\ &= |\langle\alpha|\chi\rangle|^2 + |\langle\beta|\chi\rangle|^2 = |a_1|^2 + |a_2|^2 \end{aligned} \tag{5.38}$$

を満足する．

式 (5.31a)–(5.31c) は，われわれに $|\alpha\rangle$ や $|\beta\rangle$ に $\boldsymbol{s} = (s_x, s_y, s_z)$ を作用させるとどうなるかを教えてくれ，また，任意のスピン状態は $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ で展開できるので，$\boldsymbol{s}$ を任意のスピン状態 $|\chi\rangle$ に作用したときにどうなるかを知ることができる．たとえば，規格化された状態 (5.37) での s_z の期待値を計算できる．式 (5.31a) と式 (5.37) から

$$s_z|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle\langle\alpha|\chi\rangle - \frac{\hbar}{2}|\beta\rangle\langle\beta|\chi\rangle \tag{5.39}$$

となり，したがって

$$\langle\chi|s_z|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}[|\langle\alpha|\chi\rangle|^2 - |\langle\beta|\chi\rangle|^2] \tag{5.40}$$

が得られる．この表現は予想通りの形をしている．というのは

$$|a_1|^2 = |\langle\alpha|\chi\rangle|^2, \qquad |a_2|^2 = |\langle\beta|\chi\rangle|^2 \tag{5.41}$$

が，スピン状態 $|\chi\rangle$ にある粒子がそれぞれスピン上向きおよび下向きの状態になる確率を表すからである．

5.3.1 スピンの行列表現

スピン $\frac{1}{2}$ の角運動量は，スピン演算子を 2×2 行列で，スピン状態を2成分の列ベクトルで表せば非常に取扱いが便利になる．スピン状態 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ を列ベクトル

$$\alpha = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad \beta = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{5.42}$$

で表し，スピン角運動量演算子を

$$\boldsymbol{s} = \tfrac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma} \tag{5.43a}$$

で表そう．ここで $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0, & -i \\ i, & 0 \end{bmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{bmatrix} \tag{5.43b}$$

である．

式 (5.42) と式 (5.43) から，ただちに以前の結果をすべて確かめることができる．たとえば，

$$s_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 1, & 0 \\ 0, & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\alpha$$

これは式 (5.31a) の最初の式の行列形式である．同じように，スピン行列 (5.43) が角運動量の交換関係 (5.33) を満足することも確かめられる*．式 (5.35) または式 (5.37) の一般のスピン状態 $|\chi\rangle$ は，ここでは

$$a_1\alpha + a_2\beta = a_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + a_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \tag{5.45}$$

と表される．

行列形式を完成させるために，スカラー積の定義が必要になる．いま，

$$|\eta\rangle = |\alpha\rangle\langle\alpha|\eta\rangle + |\beta\rangle\langle\beta|\eta\rangle = |\alpha\rangle b_1 + |\beta\rangle b_2 \tag{5.46}$$

---

* もちろん，$s_x s_y$ のような表現は行列の積の規則に従って計算されなければならない．もし A が 2×2 行列

$$\begin{bmatrix} A_{11}, & A_{12} \\ A_{21}, & A_{22} \end{bmatrix}$$

で，他の演算子もそうであるとすると，

$$(AB)_{mn} = \sum_{p=1}^{2} A_{mp}B_{pn} \qquad (m, n = 1, 2) \tag{5.44}$$

となる．

とするとき，式 (5.37) の $|\chi\rangle$ と $|\eta\rangle$ とのスカラー積 は

$$\begin{aligned}\langle\eta|\chi\rangle &= \langle\eta|\alpha\rangle\langle\alpha|\chi\rangle + \langle\eta|\beta\rangle\langle\beta|\chi\rangle \\ &= b_1^* a_1 + b_2^* a_2 = [\, b_1^*,\quad b_2^*\,] \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}\end{aligned} \tag{5.47}$$

で与えられる．最後の式はスカラー積 $\langle\eta|\chi\rangle$ の行列形式である．ちょうど，ケット $|\chi\rangle$ が要素 a_1, a_2 をもつ 2 成分列ベクトルで表されるように，スカラー積を構成するブラ $\langle\eta|$ は，要素 b_1^*, b_2^* をもつ 2 成分行ベクトル (つまり，$\langle\eta|$ の要素は $|\eta\rangle$ のそれの複素共役) で表され，式 (5.47) の右辺は行列の乗法の規則にしたがって理解されることになる．

二つの例で行列形式のやり方を示しておこう．最初の例として，スピン状態 $|\chi\rangle$ における s_x の期待値を計算しよう．式 (5.43) と式 (5.45) から，すぐに

$$\begin{aligned}\langle\chi|s_x|\chi\rangle &= \frac{1}{2}\hbar\,[\, a_1^*,\quad a_2^*\,] \begin{bmatrix} 0, & 1 \\ 1, & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\,[\, a_1^*,\quad a_2^*\,] \begin{bmatrix} a_2 \\ a_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}\hbar(a_1^* a_2 + a_2^* a_1)\end{aligned} \tag{5.48}$$

が得られる．読者は行列を使って $\langle\chi|s_z|\chi\rangle$ についての結果 (5.40) を導いてみるとよい．

第 2 の例として，後でわれわれの興味を引くことになる問題を考えよう．それは，任意の単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{n}}$ の方向のスピン演算子 $\boldsymbol{s}$ の成分に対する固有値と固有状態を見つけること，つまり

$$\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{s}|\chi\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\lambda|\chi\rangle \tag{5.49}$$

を解くことである．簡単のために，$\hat{\boldsymbol{n}}$ が (x, z) 面にある，すなわち，$0 \leq \theta \leq \pi$ として $\hat{\boldsymbol{n}}$ の成分が $\hat{\boldsymbol{n}} = (\sin\theta, 0, \cos\theta)$ であるとしよう．すると，

$$\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \boldsymbol{s} = s_x \sin\theta + s_z \cos\theta \tag{5.50}$$

となり，式 (5.43) から固有値問題 (5.49) は

$$\begin{bmatrix} \cos\theta, & \sin\theta \\ \sin\theta, & -\cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \tag{5.49}$$

となる．

式 (5.51) は簡単に解ける．この式は

$$a_1 \cos\theta + a_2 \sin\theta = \lambda a_1 \tag{5.52a}$$

$$a_1 \sin\theta - a_2 \cos\theta = \lambda a_2 \tag{5.52b}$$

と同じである．これらの各式から a_1/a_2 が得られる．この二つの式が同じである，つまり，式 (5.52a) と式 (5.52b) が矛盾しないためには，λ は $\lambda = \pm 1$ の値のいずれか一つをとらねばならない．読者はこれを自分で簡単に確かめられる．したがって，$\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{s}$ の固有値は $\pm\frac{1}{2}\hbar$ であり，これは s_z の固有値と同じである．実際，われわれはこの値を計算せずに求めることもできた．つまり，特別な方向はないので，$\boldsymbol{s}$ の**どの**方向の成分も同じ固有値 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ をもたなければならない．式 (5.52a) から

$$a_1 \sin(\tfrac{1}{2}\theta) = a_2 \cos(\tfrac{1}{2}\theta) \qquad (\lambda = +1) \tag{5.53a}$$

$$a_1 \cos(\tfrac{1}{2}\theta) = -a_2 \sin(\tfrac{1}{2}\theta) \qquad (\lambda = -1) \tag{5.53b}$$

が得られる．規格化条件 $|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1$ を考慮すると，$\lambda = +1$ と $\lambda = -1$ に対して，それぞれ規格化された固有状態

$$\begin{bmatrix} \cos(\frac{1}{2}\theta) \\ \sin(\frac{1}{2}\theta) \end{bmatrix} \quad と \quad \begin{bmatrix} -\sin(\frac{1}{2}\theta) \\ \cos(\frac{1}{2}\theta) \end{bmatrix} \tag{5.54}$$

が導かれる．これらの各固有状態に対して，勝手な位相因子は $\theta = 0$ (つまり，$\hat{\boldsymbol{n}}$ が z 軸を向いている) のとき，式 (5.54) のベクトルが式 (5.42) の固有ベクトル α と β に一致するように選んだ．$|\hat{\boldsymbol{n}}\pm\rangle$ で固有値 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ をもつ $\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{s}$ の固有ケットを表すと，式 (5.54) から

$$|\hat{\boldsymbol{n}}+\rangle = \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right)|\alpha\rangle + \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right)|\beta\rangle \tag{5.55a}$$

$$|\hat{\boldsymbol{n}}-\rangle = -\sin\left(\frac{1}{2}\theta\right)|\alpha\rangle + \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right)|\beta\rangle \tag{5.55b}$$

となる．式 (5.55a) からわれわれは簡単に，状態 $|\alpha\rangle$ にある (つまり，z 軸の正の方向を向いた単位ベクトル $\hat{\mathbf{z}}$ に平行なスピン状態にある) 粒子に対してスピン成分 $\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{s}$ を測ったとき，$+\frac{1}{2}\hbar$ の結果が得られる確率 $P(\hat{\mathbf{z}}, \hat{\boldsymbol{n}}+)$ を求めることができる．この確率は $|\langle\hat{\boldsymbol{n}}+|\alpha\rangle|^2$ で与えられ*，式 (5.55a) より

$$P(\hat{\boldsymbol{z}}, \hat{\boldsymbol{n}}+) = \cos^2(\tfrac{1}{2}\theta) \tag{5.56}$$

となる．われわれはこの結果を 6.3 節でスピン相関の分析のところで使う．

* $|\alpha\rangle$ を規格直交スピン状態 $|\hat{\boldsymbol{n}}\pm\rangle$ で 展開するさいに，$\langle\hat{\boldsymbol{n}}+|\alpha\rangle$ が $|\hat{\boldsymbol{n}}+\rangle$ に対する展開係数となる．

5.3.2 2成分波動関数

これまでわれわれはスピンだけを考えてきた．スピン $\frac{1}{2}$ 粒子の波動関数は，また空間依存性をもっており，完全な波動関数は

$$\Psi = \psi_1(\boldsymbol{r})\alpha + \psi_2(\boldsymbol{r})\beta = \begin{bmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} \tag{5.57a}$$

となる．ここで α と β は 式 (5.42) で与えられる s_z の固有ベクトルである．これは，式 (5.45) の表現を，スピン上向き，スピン下向きの確率振幅 a_1, a_2 が $\boldsymbol{r}$ の関数になる場合への自明な一般化になっている．言い換えると，スピン $\frac{1}{2}$ 粒子は 2 成分波動関数で記述される．式 (5.57a) に対する確率解釈は次のようになる．つまり，$|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ は粒子が $\boldsymbol{r}$ の場所での体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ に存在する．もし $i=1$ ならスピン上向きの，$i=2$ ならスピン下向きの状態にある確率を表す．したがって，

$$P(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{2} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{5.58}$$

は，粒子が $\boldsymbol{r}$ での体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ に存在し，上向きか下向きかのいずれかのスピンをもつ確率である．確率についてのこの記述は，波動関数 Ψ の規格化が

$$\int P(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \sum_{i=1}^{2} \int |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 1 \tag{5.59}$$

で与えられることを前提にしている．

2 成分波動関数 (5.57a) に対するケット $|\Psi\rangle$ は，

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\alpha + \psi_2\beta\rangle = |\psi_1, \psi_2\rangle \tag{5.57b}$$

のようにいろいろなやり方で書かれる．

$$|\Phi\rangle = |\phi_1\alpha + \phi_2\beta\rangle = |\phi_1, \phi_2\rangle \tag{5.60}$$

と $|\Psi\rangle$ とのスカラー積 は

$$\begin{aligned} \langle\Phi|\Psi\rangle &= \langle\phi_1\alpha + \phi_2\beta|\psi_1\alpha + \psi_2\beta\rangle \\ &= \langle\phi_1|\psi_1\rangle\langle\alpha|\alpha\rangle + \langle\phi_1|\psi_2\rangle\langle\alpha|\beta\rangle \\ &\quad + \langle\phi_2|\psi_1\rangle\langle\beta|\alpha\rangle + \langle\phi_2|\psi_2\rangle\langle\beta|\beta\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{2}\langle\phi_i|\psi_i\rangle = \sum_{i=1}^{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\phi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_i(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{5.61a}$$

で定義される．これは明らかに，二つのスピン状態に対するスカラー積の定義 (5.47) と，二つのスピンのない粒子に対するスカラー積 (5.1) の定義を組み合わせたもの

である．$\Phi = \Psi$ の場合，式 (5.61a) は規格化積分 (5.59) になる．また，$\langle \Phi | \Psi \rangle$ は行列形式では

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \phi_1, \phi_2 | \psi_1, \psi_2 \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \left[\phi_1^*(\boldsymbol{r}), \quad \phi_2^*(\boldsymbol{r}) \right] \begin{bmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} \tag{5.61b}$$

となり，これは乗法の規則により式 (5.61a) に帰着する．

この行列形式を演算子に拡張するのも自明である．たとえば，

$$\begin{aligned} \langle \Psi | s_z | \Psi \rangle &= \tfrac{1}{2}\hbar \langle \psi_1, \psi_2 | \sigma_z | \psi_1, \psi_2 \rangle \\ &= \tfrac{1}{2}\hbar \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \left[\psi_1^*(\boldsymbol{r}), \quad \psi_2^*(\boldsymbol{r}) \right] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}) \end{bmatrix} \\ &= \tfrac{1}{2}\hbar \left\{ \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} |\psi_1(\boldsymbol{r})|^2 - \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} |\psi_2(\boldsymbol{r})|^2 \right\} \end{aligned} \tag{5.62}$$

は式 (5.40) に対応しており，同じような解釈ができる．

5.4 角運動量の合成定理

さて，それぞれが自身の角運動量をもっている二つの部分系から成る合成系の角運動量がどうなるかを見いだしたい．二つの電子の軌道角運動量やそれぞれのスピンの場合を考えることもあろうし，あるいは一つの電子のスピンと軌道角運動量の場合を考えることもあるだろう．これらの結果を二つ以上のもっと多くの系に拡張することは原理的にはすぐにできるが，実際には非常に面倒になる．

二つの部分系の角運動量演算子 $\boldsymbol{J}_1$ と $\boldsymbol{J}_2$ は標準的な角運動量の交換関係 (5.16), (5.18) を満足する．すなわち，

$$[J_{nx}, J_{ny}] = \mathrm{i}\hbar J_{nz}, \qquad \text{etc.}, \qquad [J_{nj}, \boldsymbol{J}_n{}^2] = 0, \qquad \text{etc.} \tag{5.63}$$

ここで，$n = 1, 2$ は部分系のラベルを表し，$j = x, y, z$ である．また，etc. は x, y, z の巡回置換で得られる二つの同様な式を表す．仮定の重要な点は，二つの部分系は互いに独立であること，つまり，第 1 の部分系の任意の演算子は，第 2 の部分系の任意の演算子と併立すること，特に，

$$[J_{1j}, J_{2k}] = 0 \qquad (j, k = x, y, z) \tag{5.64}$$

ということである．このことは，二つの粒子の軌道角運動量やスピンの場合は確かにそうなっている．同一粒子の軌道角運動量とスピンの場合にも，$\boldsymbol{l}$ は空間部分の

波動関数にのみ作用し，$\boldsymbol{s}$ はスピン状態 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ のみに作用するので，このことはまた正しい．

合成された角運動量 $\boldsymbol{J}$ は

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2 \tag{5.65}$$

で定義され，いつものように，$\boldsymbol{J}^2$ は

$$\boldsymbol{J}^2 = {J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2 \tag{5.66}$$

で定義される．交換関係 (5.63), (5.64) からただちに，$\boldsymbol{J}$ 自身が標準的な角運動量の交換関係

$$[J_x, J_y] = \mathrm{i}\hbar J_z, \qquad \text{etc.}, \qquad [J_j, \boldsymbol{J}^2] = 0, \qquad \text{etc.} \tag{5.67}$$

および

$$[\boldsymbol{J}^2, J_z] = 0, \qquad [{\boldsymbol{J}_n}^2, \boldsymbol{J}^2] = 0 \tag{5.68}$$

を満たすことが示せる．しかしながら，$\boldsymbol{J}^2$ は $\boldsymbol{J}_1$ や $\boldsymbol{J}_2$ の成分とは交換しないことに注意せよ．

$$[\boldsymbol{J}^2, J_{nj}] \neq 0 \qquad (j = x, y, z; \quad n = 1, 2) \tag{5.68a}$$

式 (5.67), (5.68), (5.68a) の結果は実際に問題 4.2 で導かれている．その問題で $\boldsymbol{l}_1, \boldsymbol{l}_2$ および $\boldsymbol{L}$ を $\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2$ および $\boldsymbol{J}$ と読み替えれば，式 (4.79a), (4.79b) は式 (5.63), (5.64) に，また式 (4.80a)–(4.80c) は式 (5.67),(5.68),(5.68a) となる．すなわち，$\boldsymbol{J}_1, \boldsymbol{J}_2$ は $\boldsymbol{l}_1, \boldsymbol{l}_2$ と同じ交換関係を満たし，その結果，$\boldsymbol{J}$ は $\boldsymbol{L}$ と同じ交換関係を満足する．

$\boldsymbol{J}$ に関する交換関係 (5.67), (5.68) から，二つの重要な結論が出てくる．

(1) $\boldsymbol{J}$ は標準的な角運動量の交換関係を満たすので 5.2 節の基本的な結果がそのまま使える．つまり，$\boldsymbol{J}^2$ と J_z は角運動量の量子数 J と M をもつ共通の固有状態をもち，J のおのおのの値に対して

$$M = J, J-1, \ldots, -J \tag{5.69}$$

となる．

(2) ${\boldsymbol{J}_1}^2, {\boldsymbol{J}_2}^2, \boldsymbol{J}^2$ および J_z は同時固有状態の完全系を有する．二つの部分系の積*からなる状態

$$|q_1, J_1, M_1\rangle|q_2, J_2, M_2\rangle \tag{5.70a}$$

* (5.70a) のように状態の積を書くとき，左側のケットはいつも第 1 の系の，そして右側のケットは第 2 の系を表すものとする．

によって系を記述するかわりに，同時固有状態

$$|q_1, q_2, J_1, J_2, J, M\rangle \tag{5.70b}$$

によって系を指定できる．ここで，q_1, q_2 はそれぞれ系 1，2 の角運動量以外のオブザーバブル Q_1, Q_2 の固有値である．Q_1, Q_2 は $\boldsymbol{J}_1{}^2, J_{1z}$ および $\boldsymbol{J}_2{}^2, J_{2z}$ と一緒になってこの全体の系の互いに可換なオブザーバブルの完全系をなす．われわれは，角運動量の性質だけに関心があるので，q_1, q_2 は一定の値をとると仮定して，演算子 Q_1, Q_2 は落とすことにする．[たとえば，ヘリウム原子の励起状態 (1s)(2s) の軌道角運動量を考えているとき，q_1, q_2 は主量子数 $q_1 = n_1 = 1, q_2 = n_2 = 2$ を表す．この場合の角運動量は $J_1 = l_1 = 0, J_2 = l_2 = 0$ で $M_1 = M_2 = 0$ である．]

ところで，次のような問題が生じてくる．つまり，もし，部分系 1 と 2 が決まった量子数 J_1 と J_2 の状態にあるとすると，系の全角運動量はどういう値をとりうるだろうか．この答は次のような**角運動量の合成定理** (angular momentum addition theorem) から出てくる．

$(2J_1+1)(2J_2+1)$ 個の状態

$$|J_1, M_1\rangle|J_2, M_2\rangle, \qquad M_n = J_n, J_n - 1, \ldots, -J_n \qquad (n = 1, 2) \tag{5.71}$$

の線形結合によって，J が

$$J = J_1 + J_2, J_1 + J_2 - 1, \ldots, |J_1 - J_2| \tag{5.72a}$$

の値をとり，このおのおのの J の値の対して，M がそれぞれ $2J+1$ 個の値

$$M = J, J-1, \ldots, -J \tag{5.72b}$$

をとるような状態 $|J_1, J_2, J, M\rangle$ をつくることができる．

M の値のとりうる範囲 (5.72b) は，式 (5.69) ですでに述べたものである．式 (5.72a) で表された J の値の範囲が正しい状態数を保証している．$(2J_1+1)(2J_2+1)$ 個の状態 $|J_1, M_1\rangle|J_2, M_2\rangle$ から出発しよう．これらの状態の線形結合をとって，全角運動量の固有状態 $|J_1, J_2, J, M\rangle$ をつくりあげたとき，状態を数は同じになっていなければならない．式 (5.72) から $|J_1, J_2, J, M\rangle$ の状態数は

$$\sum_{|J_1-J_2|}^{J_1+J_2} (2J+1) = (2J_1+1)(2J_2+1) \tag{5.73}$$

となるので，まさにそうなっている．式 (5.72a) の $J=J_1+J_2$ と $J=|J_1-J_2|$ という値は二つの角運動量ベクトル $\boldsymbol{J}_1$ と $\boldsymbol{J}_2$ が互いに平行な場合と反平行な場合の古典的極限の状態に相当している．古典的には，角運動量 $\boldsymbol{J}$ は，$\boldsymbol{J}_1$ と $\boldsymbol{J}_2$ の互いの方向に依存して，この両極端の間のどんな値でもとることができる．角運動量の量子化によって $\boldsymbol{J}^2$ と J_z のとりうる値に関して式 (5.72) で与えられた制限がもたらされる．

角運動量の合成定理の証明は

$$J_z|J_1,M_1\rangle|J_2,M_2\rangle=(J_{1z}+J_{2z})|J_1,M_1\rangle|J_2,M_2\rangle=\hbar(M_1+M_2)|J_1,M_1\rangle|J_2,M_2\rangle \tag{5.74}$$

から出てくる．ここで，最後の等式は，J_{1z} は $|J_1,M_1\rangle$ にのみ作用し，J_{2z} は $|J_2,M_2\rangle$ にのみ作用することから得られる．したがって，$|J_1,M_1\rangle|J_2,M_2\rangle$ は固有値 $\hbar M=\hbar(M_1+M_2)$ をもつ J_z の固有状態である．われわれは，磁気量子数 M は最大値 $M_{\max}=J$ をもつ $(2J+1)$ 個の値の組として表されることを知っている．したがって，もしある M の値が存在したとすると，それより大きいか等しい J の値が少なくとも一つは存在しなければならない．そしてこの J に対応して，$M=J,J-1,\ldots,-J$ をもった $(2J+1)$ 個の状態が存在することになる．われわれは，後でこれらの結果から，基本的に異なった M の値をもつ状態の数え上げによって，式 (5.72a) がどのように導かれるかを学ぶであろう．

ここでは一般の場合の角運動量の合成定理の証明はしない．そのかわり，次の節で実際の応用上重要な二つの特別な例に対してこの定理を証明しよう．一般的な場合の結果は，これらの例とまったく同じようにして導くことができる．

5.5 角運動量合成の例

5.5.1 二つのスピン $\frac{1}{2}$ 粒子

最初の例として，二つの電子のスピン $s_1=s_2=\frac{1}{2}$ の和を考えよう．角運動量の合成定理に従って，合成スピン S は $S=1$ (スピン磁気量子数 $M_S=1,0,-1$ の三つの状態から成る) と $S=0$ ($M_S=0$ の状態から成る) の二つの値をとる．

この結果は次のようにして出てくる．各電子は式 (5.42) の α と β で表されるス

ピン上向きかスピン下向きの状態をとりうる．したがって，2 電子系では，四つのスピン状態「上–上」,「上–下」,「下–上」,「下–下」をとりうる．それらは，それぞれスピン関数 $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2$ をもつ．合成のスピン演算子

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 \tag{5.75}$$

を定義しよう．$s_{iz}\alpha_i = \frac{1}{2}\hbar\alpha_i, s_{iz}\beta_i = -\frac{1}{2}\hbar\beta_i$ であり，$\boldsymbol{s}_i$ は i 番目の粒子のスピン関数だけに作用するので，スピン関数

$$\alpha_1\alpha_2 \quad \alpha_1\beta_2 \quad \beta_1\alpha_2 \quad \beta_1\beta_2 \tag{5.76}$$

は磁気量子数

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \tag{5.77}$$

をもった S_z の固有関数である．[この結果は，ちょうど，今の場合に応用された式 (5.74) そのものである．]

$\alpha_1\alpha_2$ は $M_S = 1$ の状態であり，$M_S > 1$ の状態は存在しないので，合成スピン $S = 1$ が存在しなければならない．そして，この $S = 1$ の値に対しては三つのスピン状態 $M_S = 1, 0, -1$ が存在しなければならない．量子数 S と M_S をもつスピン関数を $\chi_{SM_S}(1,2)$ と書くと，

$$\chi_{11}(1,2) = \alpha_1\alpha_2, \quad \chi_{1-1}(1,2) = \beta_1\beta_2 \tag{5.78a}$$

であるのは明らかである．

式 (5.76)，(5.77) から二つの $M_S = 0$ 状態，$\alpha_1\beta_2$ と $\beta_1\alpha_2$ があることがわかる．これらから，二つの独立な 1 次独立な線形結合のつくり方はいろいろある．特に，$S = 1, M_S = 0$ をもったスピン状態 $\chi_{10}(1,2)$ に対応する一つの線形結合があるはずである．式 (5.28a) から，$\chi_{10}(1,2)$ は $\chi_{11}(1,2)$ に下降演算子 S_- を作用することによって得られることを知っている．すなわち，

$$S_-\chi_{11}(1,2) = (s_{1-} + s_{2-})\alpha_1\alpha_2 \propto \chi_{10}(1,2) \tag{5.79}$$

演算子 S_- は二つの電子のラベル 1 と 2 の入れ換えに対して対称である．それゆえに，それ自身 1 と 2 の入れ換えの下で対称なスピン状態 $\alpha_1\alpha_2$ に作用すれば，対称なスピン状態を生じる．すなわち

$$\chi_{10}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \tag{5.78b}$$

ここで，$1/\sqrt{2}$ の因子は状態を 1 に規格化するために導入した．$\chi_{10}(1,2)$ は，$s_-\alpha$ に関する式 (5.34) を使わずに，単に下降演算子 S_- と $\alpha_1\alpha_2$ の対称性のみから導け

たことに注意してほしい．

ここまできて，後は $\alpha_1\beta_2$ および $\beta_1\alpha_2$ からつくられるもう一つの線形結合状態を説明するだけになった．この残ったもう一つは $S=0, M_S=0$ をもつ状態 $\chi_{00}(1,2)$ でなければならない．もしそれが $S=0$ でないとすると，われわれは $M_S>0$ および $M_S<0$ をもつような状態をつくれることになる．再び対称性の議論から，ただちにスピン関数 $\chi_{00}(1,2)$ が決定できる．その状態は，$\alpha_1\beta_2$ と $\beta_1\alpha_2$ のそれと線形結合であり，$\chi_{10}(1,2)$ とは $\boldsymbol{S}^2$ の異なる固有値に属するのでそれと直交していなければならない．$\chi_{10}(1,2)$ は 1 と 2 に関して対称なので，$\alpha_1\beta_2$ と $\beta_1\alpha_2$ の反対称の組合せをとれば，$\chi_{10}(1,2)$ に直交することがわかる．つまり，その規格化されたスピン状態は

$$\chi_{00}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2) \tag{5.78c}$$

で与えられる．この結果は，また $a\alpha_1\beta_2+b\beta_1\alpha_2$ に S_+ や S_- を作用させたとき 0 になるような定数 a と b を選ぶことによっても得られたはずのものである．

これらの大切な結果をまとめておこう．二つのスピン $s_1=\frac{1}{2}$ と $s_2=\frac{1}{2}$ を合成すると，$S=1$ または $S=0$ となる．**3 重項** (triplet) とよばれる $S=1$ の状態は対称なスピン関数

$$\chi_{11}(1,2)=\alpha_1\alpha_2,\quad \chi_{10}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2),\quad \chi_{1-1}(1,2)=\beta_1\beta_2 \tag{5.80a}$$

をもち，**1 重項** (singlet) とよばれる $S=0$ の状態は反対称なスピン波動関数

$$\chi_{00}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2) \tag{5.80b}$$

をもつ．

5.5.2　二つの軌道角運動量 $l=1$

第 2 の例として，p 状態にある二つの粒子 ($l_1=l_2=1$) の軌道角運動量の和を考えよう．p 状態波動関数は，$f(r)Y_1^m(\theta,\phi)$ の形をしている．ここで $Y_1^m(\theta,\phi)$ は，1 次の球面調和関数である．この波動関数の動径依存性は角運動量を考えるさいには関係ないので，動径部分の因子は落として，1 粒子の角運動量波動関数を

$$|1,m\rangle=Y_1^m(\Omega) \tag{5.81}$$

と書く*．ここで，Ω は極座標の角度変数 (θ, ϕ) を表す．積の関数

$$Y_1^{m_1}(\Omega_1)Y_1^{m_2}(\Omega_2), \qquad (m_1, m_2 = 1, 0, -1) \tag{5.82}$$

は磁気量子数 $M_L = m_1 + m_2$ をもった $L_z = l_{1z} + l_{2z}$ の固有関数である．$3 \times 3 = 9$ 個の状態 (5.82) に相当して，合成された軌道角運動量量子数が $L = 2, 1, 0$ であるような状態ができると予想される．[そのような状態の全状態数は，要求されるように $5 + 3 + 1 = 9$ 個である．式 (5.73) 参照．]

M_L の最大値は $M_L = 2$ であり，したがって，固有値 $L = 2$ が存在しなければならない．2 粒子状態を $|l_1, l_2, L, M_L\rangle$ で表すと，$L = 2, M_L = 2$ の固有状態は明らかに

$$|1, 1, 2, 2\rangle = Y_1^1(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2) \tag{5.83a}$$

である．この状態は，Ω_1 と Ω_2 の交換，すなわち，粒子のラベル 1 と 2 の入れ換えに対して対称である．それゆえ，状態 $|1, 1, 2, M\rangle$ は，すべて対称である．なぜならそれらは $|1, 1, 2, 2\rangle$ から対称な下降演算子 $L_- = l_{1-} + l_{2-}$ を繰り返し作用することによって得られるからである．この詳細とさらに引き続いて起こる問題の詳細は読者への宿題にしよう (問題 5.4 参照)．

$M = 1$ をもった $L = 1$ の状態は，$Y_1^1(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2)$ と $Y_1^0(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2)$ の線形結合であり，対称な状態 $|1, 1, 2, 1\rangle$ に直交するものでなければならない．つまり，反対称な組合せ

$$|1, 1, 1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{Y_1^1(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2) - Y_1^0(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2)\} \tag{5.83b}$$

でなければならない．ここで，$1/\sqrt{2}$ という因子はこの状態の規格化を保証する．同様に，状態 $|1, 1, 1, 0\rangle$ と $|1, 1, 1, -1\rangle$ も反対称であり，簡単に書き下される．

最後に，$L = 0$ の状態 $|1, 1, 0, 0\rangle$ は，

$$L_\pm\{aY_1^1(\Omega_1)Y_1^{-1}(\Omega_2) + bY_1^0(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2) + cY_1^{-1}(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2)\} = 0 \tag{5.84}$$

の各式が成り立つように a, b, c を選ぶことによって得られる．式 (5.28b) から

$$l_- Y_1^m(\Omega) = \hbar\sqrt{2}Y_1^{m-1} \qquad (m = 0, 1) \tag{5.85}$$

なので，上の二つの式から $a + b = 0$ と $b + c = 0$ となることがわかる．したがっ

* 波動関数によって状態を記述することとケットでそれを記述することは完全に同じとは言えない．後者の方がもっと一般的なものであるが，多くの場合はこの区別は無視できる．

て，規格化された状態 $|1,1,0,0\rangle$ は

$$|1,1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\{Y_1^1(\Omega_1)Y_1^{-1}(\Omega_2) - Y_1^0(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2) + Y_1^{-1}(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2)\} \quad (5.83c)$$

となる．式 (5.83) で面白いことは，$L=2$ と $L=0$ の状態は粒子のラベルの入れ換え $1 \leftrightarrow 2$ に対して対称である一方，$L=1$ の状態は反対称であることである．5.7 節でわれわれは，パウリの排他原理からの要求にもとづいて，2 電子系に対する反対称波動関数をつくるのにこの性質を利用する．

これら二つの例で角運動量量子数を書くさいに，分光学の標準的なやり方にしたがって，1 粒子の量に対しては小文字 $l, s, m, \ldots$ を使い，粒子系全体に対しては大文字 $L, S, M, \ldots$ を使ってきた．同様にして，1 粒子系の場合からの類推によって，$L=0,1,2,\ldots$ の状態を S, P, D,... 状態とよぶ* ．

5.6 一般の場合

前節の二つの例は，第一原理から，複合系の角運動量固有関数を求めるのにいかにして昇降演算子を使い，直交性と対称性の議論の助けを借りて行うかの見本を示している．一般の場合には，式 (5.74) から状態 $|J_1, J_2, J, M\rangle$ は $M_1 + M_2 = M$ となるような積の状態 $|J_1, M_1\rangle|J_2, M_2\rangle$ の線形結合になることがわかる．つまり，

$$|J_1, J_2, J, M\rangle = \sum_{M_1, M_2} C(J_1, M_1, J_2, M_2; J, M)|J_1, M_1\rangle|J_2, M_2\rangle \quad (5.86a)$$

となる．ここで，和は

$$M_1 + M_2 = M \quad (5.86b)$$

を満たすように $M_1(=J_1, \ldots, -J_1)$ と $M_2(=J_2, \ldots, -J_2)$ の値のすべてにわたってとられる．つまり，式 (5.86a) の係数 $C(J_1, M_1, J_2, M_2; J, M)$ は条件 (5.86b) が満たされない限り 0 である．多くの場合，状態 $|J_1, J_2, J, M\rangle$ は (5.86a), (5.86b) の形をとるということだけを知っていれば十分で，係数 $C(J_1, M_1, J_2, M_2; J, M)$ の値を知る必要はない．この係数は**クレブシュ–ゴルダン係数** (Clebsch–Gordan coefficient)，またはウィグナー係数あるいはベクトル結合係数とよばれている†．

---

* この慣例的な書き方では，文字 S が二つの異なる意味をもって現れることに読者は注意すべきである．すなわちスピン量子数と $L=0$ の軌道角運動量量子数とである．

† この係数に関しては他に多くの書き方がある．しばしば使われるものは $\langle J_1, M_1, J_2, M_2|J_1, J_2, J, M\rangle$ である．

クレブシュ–ゴルダン係数の標準的な定義は，規格化された角運動量固有状態 $|J_1, M_1\rangle$ や $|J_2, M_2\rangle$ に対して，適当な位相因子のとり方を仮定している．2.3 節の球面調和関数と 5.3 節のスピン波動関数は，これらのとり方に合わせて定義されたものである．この定義のもとでは，クレブシュ–ゴルダン係数は実数になり，また，合成された角運動量の固有状態 $|J_1, J_2, J, M\rangle$ も規格化される．これらの係数の具体的表現は集中して表にまとめられている．その表を使うとき，われわれは角運動量固有状態に対する普通の位相のとり方 に従わなければならない*．

5.7 電子系の角運動量の合成

電子系や他のスピン $\frac{1}{2}$ の同一粒子系の角運動量の合成をするときは新たに考慮すべきことが生じる．合成系の状態はその粒子のラベル付けに関して反対称的でなければならないので，合成された角運動量の状態に制限がつくことになる．

まずはじめに，2 電子系を考えよう．規格化された 1 粒子の波動関数を

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_l{}^m(\Omega) \tag{5.87}$$

と書くと，軌道関数 $(n_1 l_1)$ と $(n_2 l_2)$ からなる 2 電子の合成された軌道角運動量状態は

$$\Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} C(l_1, m_1, l_2, m_2; L, M) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\boldsymbol{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\boldsymbol{r}_2) \tag{5.88}$$

と書ける．異なる殻の場合，つまり $(n_1 l_1) \neq (n_2 l_2)$ のとき，状態 (5.88) と $\Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$ とは常に直交しており，したがって，規格化された波動関数の対称および反対称の組合せ

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \pm \Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)] \tag{5.89}$$

をつくることができる．この空間波動関数は 2 電子系に対する式 (5.80) のスピン関数 $\chi_{SM_S}(1, 2)$ と組み合わされなければならない．1 重項 $(S = 0)$ と 3 重項 $(S = 1)$

* これはまたわれわれがここでやってきたもともとの導出の場合にも応用できる．式 (5.85) およびそれと同様の式は 2.3.1 項で定義した球面調和関数に対しては成り立つが，勝手な位相因子をもっている場合にはそうはいかない．その結果，式 (5.85) を使って導かれる式 (5.83c) は慣例的な位相の場合は成り立つが，Y_1^1, Y_1^0, Y_1^{-1} に対して勝手な位相を独立与えた場合には成り立たない．たとえば，式 (5.83c) はその式の中で Y_1^1 を $(-Y_1^1)$ で置き換えたら，もはや正しいものとはなりえない．

のスピン関数は $1 \leftrightarrow 2$ の入れ換えのもとでそれぞれ反対称および対称である．全体として反対称の状態をつくるためには，式 (5.89) の対称な空間波動関数は 1 重項のスピン関数と，式 (5.89) の反対称な空間波動関数は 3 重項のスピン関数とそれぞれ組み合わされねばならない．したがって，$L(=l_1+l_2,\ldots,|l_1-l_2|)$ のおのおのの値に対して，1 重項と 3 重項の両方の状態が存在する．たとえば，ヘリウムの最初の四つの励起状態は (1s)(2s) と (1s)(2p) の配置をとる．すなわち，前者は 1 重項と 3 重項の S 状態 (すなわち $L=0$) を与え，後者は 1 重項と 3 重項の P 状態 (すなわち $L=1$) を与える．

同じ (nl) 殻にある電子は等価であるとよばれる．二つの等価な電子の系に対しては，波動関数 (5.88) は，すでにそのままで $\boldsymbol{r}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{r}_2$ の入れ換えの下で対称であるか反対称であるということが，まったく一般的に示される．もし対称ならばそれは反対称な 1 重項スピン状態と，反対称ならば 3 重項スピン状態に結びつけられなければならない．たとえば，ヘリウムの基底状態の配置 $(1s)^2$ の場合には，ただ一つの軌道関数 $\psi_{100}(\boldsymbol{r})=R_{10}(\boldsymbol{r})/\sqrt{4\pi}$ が存在し，したがって，われわれはただ一つの反対称状態

$$\frac{1}{4\pi}R_{10}(\boldsymbol{r}_1)R_{10}(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2) \tag{5.90}$$

だけをつくることができる．

基底状態にある炭素原子の価電子の $(2p)^2$ の配置の場合には，5.5 節で学んだように，$L=2$ と $L=0$ 状態の空間波動関数 [たとえば式 (5.83a)，(5.83c)] は $\boldsymbol{r}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{r}_2$ に関して対称であるが，$L=1$ の波動関数 [たとえば式 (5.83b)] は反対称である．したがって，S 状態と D 状態は 1 重項状態でなければならないし，P 状態は 3 重項状態でなければならない．3 重項の P 状態に対しては，磁気量子数は $M_L=1,0,-1$ および $M_S=1,0,-1$ の値をとり，$L=S=1$ で異なった (M_L,M_S) の値の組をもつ九つの状態を与える．同様に，五つの異なった 1 重項 D 状態 $(L=2,S=0,M_L=2,\ldots,-2,M_S=0)$ と一つの 1 重項 S 状態 $(L=S=0,M_L=M_S=0)$ が存在する．合わせると，$(2p)^2$ の配置の状態は全部で 15 個の状態になる．

これが正確な全状態数であることは簡単にわかる．$m_l=1,0,-1$ および $m_s=\pm\frac{1}{2}$ で特徴づけられた 6 個の異なった (2p) 軌道関数が存在する．これらから反対称な 2 電子状態を組み立てるために，最初の電子をこの六つの状態のどれか一つに入れると，第 2 の電子を残りの五つの状態のどれかに入れなければならない．電子を「第

1のもの」と「第2のもの」というようにラベルづけしたことによってそれぞれの場合は2回ずつ数えたことになる．したがって，全体として $6 \times 5/2! = 15$ の状態が存在し，上で数えたものと一致する．

$(1\mathrm{s})^2$ と $(2\mathrm{p})^2$ に対する上の結果は $(nl)^2$ の配置の場合に一般化できる．合成された軌道角運動量は， $L = 0, 1, \ldots, 2l$ の値をとることになる．粒子の入れ換えのもとで状態が反対称であることを要求すると，L が偶数のときは $S = 0$ であること，つまり，S, D, G, ... 状態は1重項状態であることが示され，また L が奇数のときは $S = 1$ であること，つまり，P, F, H, ... 状態は3重項状態であることが示される (問題 5.9 参照).

★5.8 $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の固有値の導出

5.2節の式 (5.22) で，角運動量演算子 $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の固有値について述べた．ここで，これらの値を導出しよう．式 (5.19) と式 (5.20) の固有値方程式で表記をほんの少し変形して

$$\boldsymbol{J}^2|\lambda, M\rangle = \hbar^2\lambda|\lambda, M\rangle, \quad J_z|\lambda, M\rangle = \hbar M|\lambda, M\rangle \tag{5.91}$$

と書くのがよい．すなわち，$\boldsymbol{J}^2$ の固有値を $\hbar^2\lambda$ と書き，固有ケットは λ と M でラベルする．

与えられた λ の値に対して，磁気量子数 M は最大値と最小値をもつ．このことを証明するために，まず第1に，任意の状態 $|\psi\rangle$ に対して期待値 $\langle\psi|\boldsymbol{J}^2|\psi\rangle$ は負になりえないことを示そう．これは，オブザーバブルの2乗の期待値に対して当然予想したくなることである．$|\chi\rangle = J_x|\psi\rangle$ とすると，

$$\begin{aligned} \langle\psi|{J_x}^2|\psi\rangle &= \langle\psi|J_x|\chi\rangle = \langle\chi|J_x|\psi\rangle^* \\ &= \langle\chi|\chi\rangle^* = \langle\chi|\chi\rangle \geq 0 \end{aligned} \tag{5.92}$$

この式の1行目の最後の等式は J_x のエルミート性からくる．式 (5.92) で等号が成り立つのは $|\chi\rangle = J_x|\psi\rangle = 0$ の場合，つまり $|\psi\rangle$ が固有値0をもつ J_x の固有状態の場合である．同様な論法が $\langle\psi|{J_y}^2|\psi\rangle$ と $\langle\psi|{J_z}^2|\psi\rangle$ にも成り立つ．したがって，

$$\langle\lambda, M|\boldsymbol{J}^2|\lambda, M\rangle = \langle\lambda, M|{J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2|\lambda, M\rangle = \hbar^2\lambda \tag{5.93}$$

と

$$\langle\lambda, M|{J_x}^2 + {J_y}^2|\lambda, M\rangle = \langle\lambda, M|\boldsymbol{J}^2 - {J_z}^2|\lambda, M\rangle = \hbar^2(\lambda - M^2) \tag{5.94}$$

から

$$\lambda \geq 0 \quad \text{および} \quad M^2 \leq \lambda \tag{5.95}$$

が出てくる．この最後の不等式から，与えられた λ の値に対して M は最大値 M_{max} と最小値 M_{min} をもたねばならないことがわかる．

次に M_{max} と M_{min} を λ と関係づけよう．式 (5.28a) をもっと完全な形で

$$J_{\pm}|\lambda, M\rangle = c_{\pm}(\lambda, M)|\lambda, M \pm 1\rangle \tag{5.96}$$

と書こう．ここで，係数 $c_{\pm}(\lambda, M)$ は後で決める必要がある．M が最大値 M_{max} (ここではそれを J と表すことにするが) をとるためには，J_+ を使って $|\lambda, M\rangle$ から固有ケット $|\lambda, M+1\rangle$ をつくり出す手続き (5.96) は $M = J$ に対しては破綻しなければならない．これは，もし式 (5.96) で $c_+(\lambda, J) = 0$ となっていれば起こり，その場合，

$$J_+|\lambda, J\rangle = 0 \tag{5.97a}$$

となる．したがって，また

$$J_- J_+|\lambda, J\rangle = 0 \tag{5.98}$$

でもある．$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ と交換関係 (5.16) から

$$J_- J_+ = \boldsymbol{J}^2 - {J_z}^2 - \hbar J_z \tag{5.99}$$

となり，したがって式 (5.98) は

$$\hbar^2[\lambda - J(J+1)]|\lambda, J\rangle = 0$$

すなわち

$$\lambda = J(J+1) \tag{5.100}$$

となり，$\boldsymbol{J}^2$ の固有値は $\hbar^2 J(J+1)$ となる．以下では，$|\lambda, M\rangle$ から，慣例的な記法 $|J, M\rangle$ に戻して，$\boldsymbol{J}^2$ と J_z の同時固有ケットで固有値 $\hbar^2 J(J+1)$ と $\hbar M$ をもつ状態を表すことにしよう．

対称性の議論から $M_{\text{min}} = -M_{\text{max}} = -J$ が出てくる．この結果はまた

$$J_-|J, M_{\text{min}}\rangle = 0 \tag{5.97b}$$

から直接に求めることもできる．

今や，J と M についての (5.22) の値は簡単に得られる．J_+ を $|J, -J\rangle$ に繰り返し作用すれば，$|J, -J+1\rangle, |J, -J+2\rangle, \ldots, |J, J\rangle$ が出てくる．それゆえ，$2J$ の値

は0か正の整数でなければならない．すなわち，J は式 (5.22a) の値となり，M はそれに相当して (5.22b) の $(2J+1)$ 個の値をとる．

最後に，式 (5.96) の定数 [いま $c_{\pm}(J,M)$ と書いたもの] を導こう．式 (5.99) から

$$\langle J,M|J_-J_+|J,M\rangle = \hbar^2[J(J+1)-M(M+1)] \tag{5.101}$$

となる．この行列要素は，また式 (5.96) を使うと，

$$\langle J,M|J_-J_+|J,M\rangle = c_+(J,M)\langle J,M|J_-|J,M+1\rangle \tag{5.102}$$

のように書くことができる．ここで，任意の二つのケット $|\phi\rangle$ と $|\psi\rangle$ に対して

$$\langle\phi|J_-|\psi\rangle = \langle\psi|J_+|\phi\rangle^* \tag{5.103}$$

となることを示そう．J_+ と J_- は J_x や J_y と異なって，エルミート演算子ではない．したがって，式 (5.103) を証明するために J_- を J_x と J_y で表すと，

$$\begin{aligned}\langle\phi|J_-|\psi\rangle &= \langle\phi|J_x|\psi\rangle - \mathrm{i}\langle\phi|J_y|\psi\rangle \\ &= [\langle\psi|J_x|\phi\rangle + \mathrm{i}\langle\psi|J_y|\phi\rangle]^* = \langle\psi|J_+|\phi\rangle^*\end{aligned}$$

となる．式 (5.103) と式 (5.96) のために

$$\langle J,M|J_-|J,M+1\rangle = \langle J,M+1|J_+|J,M\rangle^* = [c_+(J,M)]^* \tag{5.104}$$

が得られる．式 (5.104) を式 (5.102) に代入して，出てきた式を式 (5.101) と比較して，

$$|c_+(J,M)|^2 = \hbar^2[J(J+1)-M(M+1)] \tag{5.105}$$

を得る．慣例的な位相のとりかたに従えば，$c_+(J,M)$ を実数で正と選ぶので，

$$c_+(J,M) = \hbar[J(J+1)-M(M+1)]^{1/2} \tag{5.106a}$$

となる．同様に

$$c_-(J,M) = \hbar[J(J+1)-M(M-1)]^{1/2} \tag{5.106b}$$

となることが示せる．(5.106) の表式を式 (5.96) に代入すれば式 (5.28b) が得られる．

問　　題

5.1 パウリ行列 (5.43b) が次の関係式を満たすことを証明せよ．(i) $[\sigma_x, \sigma_y] = 2\mathrm{i}\sigma_z$,　etc.，(ii) ${\sigma_x}^2 = I$,　etc.，(iii) $\sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0$,　etc.，(iv) $\sigma_x\sigma_y = \mathrm{i}\sigma_z$,　etc.
ここで，etc. は x, y, z の巡回置換で得られる同様の式を意味し，I は 2×2 の単位行列を意味する．

5.2 パウリ行列 (5.43b) のおのおのに対する固有値とそれに対応する規格化された固有状態を求めよ.

5.3 スピン $\frac{1}{2}$ の粒子が，そのスピンの向きが z 軸の正の方向に平行な固有状態にある．このとき，z 軸と θ の角度をなす方向のそのスピン成分の平均値はいくらか？

5.4 p 状態にある 2 粒子に対して $\boldsymbol{L}^2$ と L_z の規格化された同時固有状態をつくれ．ここで，$\boldsymbol{L}$ は 2 粒子系の全体の軌道角運動量演算子である.

5.5 波動関数 $\psi_m(\boldsymbol{r}) = f(r)Y_1{}^m(\theta,\phi), (m = 1, 0, -1)$ をもった p 状態にあるスピン $\frac{1}{2}$ の粒子に対して，$\boldsymbol{j}^2$ と j_z の同時固有状態をつくれ．ここで $\boldsymbol{j}$ はこの粒子の全角運動量演算子である.

5.6 ^{3}He の原子核は陽子 2 個，中性子 1 個からなる．$|S, M\rangle$ をこの系の全スピン量子数が S，その z 成分が $\hbar M$ の，規格化されたスピン固有状態としよう．はじめに二つの陽子スピンの和をとり，続いてその結果に中性子のスピンを組み合わせることによって，

(i) 得られた状態を量子数の組 (S, M) によってリストアップせよ.

(ii) それに相当したスピン固有状態 $|S, M\rangle$ をつくりあげよ.

5.7 ポジトロニウムは水素原子内の電子と陽子のように，互いに束縛された電子と陽電子からなる．電子と陽電子の間のスピン相互作用エネルギーは

$$H = A\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2$$

と書ける．ここで，$\boldsymbol{s}_1$ と $\boldsymbol{s}_2$ は電子と陽電子のスピン演算子であり，A は定数である．1 重項状態 $|0, 0\rangle$ および 3 重項状態 $|1, M\rangle, M = 1, 0, -1$ にあるポジトロニウムの相互作用エネルギーを求めよ.

もし，z 軸に平行な一様な磁場をかけると，ハミルトニアンは

$$H' = H + \lambda B(s_{1z} - s_{2z})$$

になる．ここで λ は定数である．ゼロでない磁場が働くと，3 重項状態の $|1, 1\rangle$ と $|1, -1\rangle$ はまだエネルギー固有状態にあるが，$|1, 0\rangle$ と $|0, 0\rangle$ はそうではなくなることを示せ．状態 $|1, 1\rangle$ と $|1, -1\rangle$ および他の二つのエネルギー固有状態のエネルギーを求めよ.

5.8 重陽子内の中性子–陽子間の力はポテンシャル

$$V = V_1(r) + V_2(r)\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2$$

で与えられるとする．ここで，$\boldsymbol{s}_1$ と $\boldsymbol{s}_2$ は陽子と中性子のスピン演算子であり，ポテンシャル V_1 と V_2 は中性子 – 陽子間の距離 r のみに依存する．このとき，重陽子のよい量子数は何か？

もし (テンソル力とよばれる) 追加項

$$V' = V_3(r)\left[\frac{3(\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{s}_2 \cdot \boldsymbol{r})}{r^2} - \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2\right]$$

が上のポテンシャル V につけ加えられるならば，今度は何がよい量子数となるか？

5.9 クレブシュ–ゴルダン係数は，次の対称性をもつ.

$$C(l_1, m_1, l_2, m_2; L, M) = (-1)^{L-l_1-l_2}C(l_2, m_2, l_1, m_1; L, M) \tag{5.107}$$

この性質を使って，等価な二つの軌道関数を占める 2 個の電子に対しては，合成軌道角運動量 L は 1 重項状態に対しては偶数となり，3 重項状態に対しては奇数でなければならないことを示せ.

6

角運動量 II — 応用

前の章では角運動量の一般論を展開したが，この章では，この方法のもつ応用範囲の広さと威力とを，いくつかの実際の例に応用することによって示そう．

最初の二つの節では，原子物理学の二つの重要なトピックス，つまり，原子状態を角運動量量子数によって分類することと電気双極子遷移の選択則について考える．しかし，この方法と考え方はずっと広い適用範囲をもち，分子物理，固体物理，原子核物理，素粒子物理でも重要性を発揮する．

量子力学が提供してくれる系の記述は，古典的な規準からすれば不完全なものである．これは量子力学の欠陥であろうか？ あるいは自然がそもそもそうなってるのだろうか？ この疑問に答える決め手はベルの不等式で与えられる．これは，二つのスピン $\frac{1}{2}$ の粒子のスピン相関を用いると最も簡単に定式化できる．この非常に興味をかき立てられるトピックについては，この章の最後の節で考える．

6.1 原　子　構　造

4.4.1 項では，原子内電子の状態を原子軌道関数で特徴づけ，Z 個の電子をもつ原子の状態を $(n_1l_1)\,(n_2l_2)\,\ldots\,(n_Zl_Z)$ という配置で記述した．ここでは，角運動量量子数を原子状態に割り振ろう．

6.1.1 分光学の表記法

最初に標準的な分光学的表記法について説明しよう．この表記法では，状態を量子数 L と S を用いいて ${}^{2S+1}L$ と書き，**多重項** (multiplet) とよぶ．$2S+1$ は多

重度 (multiplicity) とよばれ，$L = 0, 1, 2, \ldots$ のとき S, P, D,… と書く習わしである．${}^{2S+1}L$ 多重項は，軌道磁気量子数 M_L とスピンの磁気量子数 M_S がそれぞれ $M_L = L, \ldots, -L, M_S = S, \ldots, -S$ という値に対応する $(2L{+}1)(2S{+}1)$ 個の状態からなる．たとえば，炭素原子の基底状態は $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ の配置をとる．(1s) 殻と (2s) 殻の電子の軌道角運動量 0 で，ともに $S = 0$ のスピン 1 重項のスピン対を組むので，この原子の角運動量は，もっぱら 2 個の (2p) 電子からのみ出てくる．5.7 節で $(2p)^2$ 配置から ${}^1S$, ${}^1D$ および ${}^3P$ の多重項が出てくることがわかった．これらの多重項がどの配置から出てくるかを示すために，$(2p)^2\ {}^1S$ [あるいはもっと完全に $(1s)^2(2s)^2(2p)^2\ {}^1S$] などと書く．$L$ と S を全角運動量

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, |L - S| \tag{6.1}$$

に結びつけて，多重項 ${}^{2S+1}L$ から出てくる状態を ${}^{2S+1}L_J$ で表す．これは，分光学的項 (spectroscopic term)[あるいは単に項 (term)] とよばれる．たとえば，炭素は基底状態 ${}^3P_0$ をもつ．すなわち，$L = 1, S = 1$ で全角運動量が $J = 0$ の状態である．1 個の電子に対しては，L, S, J のかわりに l, s, j と書ことになっており，その軌道角運動量 l をスピン $s = \frac{1}{2}$ と組み合わせると，合成角運動量は

$$j = l \pm \tfrac{1}{2} \quad (l \neq 0), \qquad j = \tfrac{1}{2} \quad (l = 0) \tag{6.2}$$

である．

6.1.2　原 子 多 重 項

いろいろな原子状態に電子配置を割り振るのは，4.4.1 項で述べたように中心力近似にもとづいている．各電子は他の電子とは独立に動き，与えられた殻 (nl) にあるすべての軌道関数は同じエネルギーをもつ．したがって，与えられた配置からできるすべての状態は同じエネルギーをもつ，つまり縮退している．たとえば，炭素の基底状態配置をもつ 15 個の状態は，この近似ではすべて同じエネルギーをもつ．現実の原子のハミルトニアン (4.23) は中心力場近似とは異なり，この式の電子–電子間の斥力の項が，この縮退を部分的に除く．その原子のハミルトニアン (4.23) は回転不変のもとであり，スピンにも依存しない．したがって，4.3 節で議論したように，そのハミルトニアンはその原子の全角運動量演算子 $\boldsymbol{J}$ と交換するだけではなく，全軌道角運動量演算子 $\boldsymbol{L}$ とも交換する．それゆえ，エネルギー固有状態は $H, \boldsymbol{L}^2$ と L_z の同時固有状態として選ぶことができる．すなわち，L と M_L はよい量子

数 (good quantum number) である．H はスピンに依存しないので，全スピン演算子 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$ とも交換し，S と M_S もまたよい量子数である*．したがって，そのエネルギー準位は量子数 L と S によって分類される．与えられた多重項 ${}^{2S+1}L$ は M_L と M_S について引き続き縮退したままである．空間に特別な方向がないので (つまり，外から電場や磁場を作用させるような場合を考えていないので)，そのエネルギーは $\boldsymbol{L}$ や $\boldsymbol{S}$ のどの方向の成分の値にもよるはずがない．こうして，炭素の $(2p)^2$ 基底状態は三つの準位，^{3}P, ^{1}D と ^{1}S になる．

同じように，ヘリウムの $(1s)(2s)^1$S 準位と $(1s)(2s)^3$S 準位は，電子–電子相互作用の結果として，エネルギーが分離する．$(1s)(2p)^1$P 準位と $(1s)(2p)^3$P 準位についても同様である．実験から，^{3}S 準位は ^{1}S 準位の下にあり，^{3}P 準位は ^{1}P 準位の下にあることがわかっている．これは，与えられた電子配置に対して，多重度の最も高い準位が最低エネルギーをもつというフントの規則に合致している．炭素の ^{3}P 基底状態の準位はフントの規則の別の一例である．その規則は経験的なものであり，広く成り立っているが，それに対する例外もある†．

上の結果によって，原子状態に角運動量量子数を割り振ることが可能になる．まず第 1 に，閉殻は常に $L = S = 0$ をもつことに注目せよ．閉殻では，殻の中の軌道関数の数と同じだけの電子が存在し，各軌道関数には 1 個ずつの電子が対応し，パウリの排他原理が満たされるようになっている．それゆえ，これらの軌道関数から組み立てられる完全反対称な波動関数はただ一つ存在し，そのとき，$M_L = M_S = 0$ である．したがって，閉殻に対して $L = S = 0$ となる．その結果，与えられた電子配置から多重項を組み立てるときには，不完全殻だけを考慮すればよい．

次に，周期表中のホウ素からネオンにいたる (2p) 殻が次々と満たされていく元素の基底状態の配置を議論しよう．ただ 1 個の (2p) 電子をもつホウ素は基底状態 ^{2}P をもつ．炭素はすでに取り扱ったように基底状態 ^{3}P をもつ．3 個の (2p) 電子をもつ窒素は基底状態 ^{4}S をもち，その波動関数を原子軌道関数を用いて書き表すことは容易である (問題 6.1 参照)．酸素は外殻配置が $(2p)^4$ であり，二つの空孔 (hole) のある (2p) の閉殻と見なすことができる．すなわち，閉殻から二つの電子が欠けて

* しかしながら，同じ論法によってたとえば s_{1z} と s_{2z} がまた運動の定数であると結論づけることはできない．同一粒子系のオブザーバブルは粒子の入れ換えについて対称でなければならない．すなわち S_z は許されるオブザーバブルではあるが s_{1z} や s_{2z} はそうではない．

† 長い間直観的に確かだと思われてきたフントの規則の説明は，精密な計算の結果信用されなくなった．もっときちんとした説明については，R. J. Boyd, *Nature*, **310** (1984) 480 参照．

いるのである．角運動量を合成するとき，空孔は m_l と m_s の符号を逆にすることを除けば，電子のようにふるまう．このことは合成された L と S の値に影響を与えない．したがって，$(2\mathrm{p})^{6-k}$ と $(2\mathrm{p})^k$ の配置は同じ多重項を生じる．酸素の三つの最低準位は $^3\mathrm{P}$, $^1\mathrm{D}$ と $^1\mathrm{S}$ である．同様に，フッ素の基底状態はホウ素のように $^2\mathrm{P}$ であることがわかる．2p 殻の閉じたネオンはもちろん基底状態 $^1\mathrm{S}_0$ をもつ．

6.1.3　スピン–軌道相互作用

^{2S+1}L 多重項の $(2L+1)(2S+1)$ 個の状態を特徴づけるのに量子数 L, S, M_L, M_S のかわりに L, S, J, M を使うこともできる．ここで，全角運動量量子数 J と全磁気量子数 M は

$$M = J, J-1, \cdots, -J, \quad J = L+S, L+S-1, \cdots, |L-S| \tag{6.3}$$

の値をとる．原子ハミルトニアン (4.23) について，これらの状態はすべて同じエネルギーをもつ．この縮退は，スピン–軌道相互作用によって部分的に除かれる (7.4.3 項参照)．これは式 (4.23) に対する相対論的補正であり，最も重い部類の原子以外では非常に小さい．そこで，スピン–軌道相互作用は摂動として取り扱うことができる．その摂動により ^{2S+1}L の多重項は，いくつかの準位に分裂し，L, S および J で特徴づけられ，$^{2S+1}L_J$ と書かれる．ここで J は式 (6.3) で与えられる値をとる．$L \geq S$ のときは $2S+1$ 個の準位があり，$S \geq L$ のときは $2S+1$ 個の準位が存在する．^{2S+1}L の各準位はまだ $(2J+1)$ 重に縮退しており，式 (6.3) の M の値に相当する．この縮退はゼーマン効果におけるように，外場をかけると除かれる (7.5 節参照)．

スピン–軌道相互作用の効果を，炭素の $(2\mathrm{p})^2$ 配置を例にとって見てみよう．スピン–軌道相互作用のある場合とない場合のエネルギー準位を図 6.1 に図式的に，すなわち均一**でない**尺度で示してある．スピン–軌道相互作用がない場合は，$^3\mathrm{P}$, $^1\mathrm{D}_2$, $^1\mathrm{S}_0$ の三つのエネルギー準位が得られる．分光学によれば，$^1\mathrm{D}_2$ と $^1\mathrm{S}_0$ の準位は，$^3\mathrm{P}$ 基底状態よりそれぞれ 1.3eV と 2.7eV 上にある．スピン–軌道相互作用はこのうち $^3\mathrm{P}$ 基底状態を三つの準位 $^3\mathrm{P}_0$, $^3\mathrm{P}_1$, $^3\mathrm{P}_2$ に分裂させる．実験では，$^3\mathrm{P}_1$ と $^3\mathrm{P}_2$ 準位は $^3\mathrm{P}_0$ の基底状態より，2.0meV と 5.4meV 上にあることがわかっている．この分裂 (ミリ電子ボルト程度) が，異なる ^{2S+1}L 多重項の間の間隔 (電子ボルト程度) にくらべて小さいことは，スピン–軌道相互作用の弱さによる．このように，あ

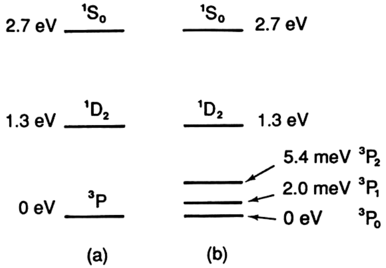


図 6.1 炭素の ^{3}P，$^3D_2$ エネルギー準位 (尺度は均一ではない)．(a)，(b) はそれぞれスピン–軌道相互作用がない場合とある場合．

る多重項が，J の異なった値をもついくつかの非常に接近した準位に分裂することによって原子スペクトルの微細構造がつくられる．

われわれが展開してきた角運動量の合成の枠組では，まず電子の軌道角運動量 l_i を合成して L を，また，スピン s_i を合成して S をつくり，ついで L と S を合成して J をつくるという手順であった．この合成の枠組は LS 結合または**ラッセル–ソーンダーズ結合** (Russel–Saunders coupling) とよばれる．もう一つの枠組では，まず各電子の軌道角運動量 l_i とスピンの角運動量 s_i を合成して j_i をつくり，ついで個々の電子の角運動量 j_i を合成して J をつくるという手順である．このやり方は jj 結合とよばれる．もし，スピン–軌道相互作用が弱ければ，すでに見たように LS 結合がよい近似である．逆の極限では，各電子の軌道角運動量 l_i とそのスピン s_i のスピン–軌道相互作用が支配的となり，まず各電子の l_i と s_i を合成して j_i をつくり，ついで異なった電子の j_i を加えなければならない．つまり，jj 結合になる．スピン–軌道相互作用の強さは原子番号 Z に依存する．軽い原子で，それは弱く，LS 結合が適切であり，Z が増すにつれて，スピン–軌道相互作用はより重要になり，LS 結合より jj 結合がふさわしい状況に変化していく．しかしながら，たとえ大きな Z の場合でも，ふつうは中間的な状況を扱う必要があり，その正確な計算は非常に難しい．

LS 結合がうまくいかないことを示す例として，炭素から始まる $(n\mathrm{p})^2$ の外殻配置をもつ一群の元素の ^{3}P 準位の微細構造分裂 (fine structure splittings) を見よう．

表 6.1 外殻配置 $(n\mathrm{p})^2$ をもった元素の微細構造準位分裂の比 r [式 (6.4)]. LS 結合では $r=2$.

元素	C	Si	Ge	Sn	Pb
n	2	3	4	5	6
Z	6	14	32	50	82
r	1.65	1.86	1.53	1.03	0.63

スピン–軌道相互作用が弱いものと見なせば，摂動論を使って微細構造準位分裂の比

$$r=\frac{E(^3\mathrm{P}_1)-E(^3\mathrm{P}_2)}{E(^3\mathrm{P}_0)-E(^3\mathrm{P}_1)} \tag{6.4}$$

を計算できる．ここで，$E(^3\mathrm{P}_J)$ は $^3\mathrm{P}_J$ の準位のエネルギーである．LS 結合では，この比は正確に $r=2$ の値をとる (200 ページ参照)．表 6.1 は $(n\mathrm{p})^2$ の基底状態をもった元素に対する r の測定値を示している．これらの値から，原子番号 Z が増加するにつれて，次第に LS 結合が通用しなくなることがわかる．

★ 6.2　電気双極子遷移の選択則

4.1 節で電気双極子遷移のパリティ選択則を議論したときに，角運動量選択則もあるということを述べておいた．今やこの問題を議論するところにきた．

6.2.1　保存則からの導出

選択則は系全体に関する保存則から出てくる．われわれの場合，原子に加えて放射も含む．原子の放射遷移で放出されたり吸収されたりする光子は，決まったパリティと角運動量をもっている．角運動量が ($\hbar$ を単位として) 1，パリティが負の光子は電気双極子光子とよばれる．電気双極子遷移では，そのような光子が 1 個，放出されたり吸収されたりする．角運動量とパリティは電磁相互作用のもとでは保存するので，原子の電気双極子遷移は，ただちに原子遷移の選択則をもたらす．原子では，電気双極子光子が関与する放射遷移の単位時間あたりの確率は，他のタイプの光子が関与する遷移のそれよりもはるかに大きい*．電気双極子光子以外のタイプ

* このことはスペクトルの可視部と紫外部の領域の光子に対して正しいが，X 線に対しては必ずしも正しくはない．同様に，γ 線が関与する原子核の放射遷移は電気双極子遷移が同じ程度に支配的という

の光子を考慮しなければならないのは，電気双極子遷移が保存則によって，つまり選択則によって禁制である (forbidden) ときだけである．

原子状態の $|\lambda_\mathrm{i}, J_\mathrm{i}, M_\mathrm{i}\rangle$ から $|\lambda_\mathrm{f}, J_\mathrm{f}, M_\mathrm{f}\rangle$ への遷移を考えてみよう．ここで $J_\mathrm{i}, J_\mathrm{f}$ および $M_\mathrm{i}, M_\mathrm{f}$ は始状態 (i) と終状態 (f) の全角運動量量子数と全磁気量子数であり，λ_i と λ_f はこれらの状態を完全に特徴づける他のパラメターである．(たとえば，それはこの二つの状態の電子配置であったりする．) 量子力学での角運動量の合成則から，もし放出あるいは吸収光子が角運動量 1 をもつなら，全角運動量量子数の変化 $\Delta J = J_\mathrm{f} - J_\mathrm{i}$ は次の値のどれかに制限される．

$$\Delta J = 0,\ \pm 1 \tag{6.5a}$$

さらに，角運動量の合成則から，$J_\mathrm{i} = 0$ の原子状態の $J_\mathrm{f} = 0$ の状態への遷移が，1 個の光子の放出か吸収によって起きるためには，その光子は角運動量ゼロでなければならないことになる．ところが角運動量ゼロの光子は存在しない．すなわち光子は常に少なくとも 1 単位の角運動量をもつ．(これは電磁波が横波の性質をもつせいである．) それゆえ，電気双極子遷移だけでなく，ただ 1 個の光子を含んだ任意の遷移に対して，われわれは次の選択則をもつことになる．

$$J_\mathrm{i} = 0 \rightarrow J_\mathrm{f} = 0 \text{ は厳密に禁制である} \tag{6.5b}$$

全磁気量子数に関する選択則も同じように出てくる．電気双極子光子の角運動量の z 成分は，$\hbar, 0, -\hbar$ の値のみをとりうるので，磁気量子数の変化 $\Delta M = M_\mathrm{f} - M_\mathrm{i}$ は

$$\Delta M = 0,\ \pm 1 \tag{6.6}$$

と制限される．この選択則が重要になるのは，外場が存在して磁気量子数の異なる値によってエネルギーの縮退が解けるような場合だけである．

選択則 (6.5), (6.6) は，ここでは角運動量の保存と電気双極子光子の角運動量の性質から導かれた．それらはまた，次に見るように，電気双極子行列要素から直接導くこともできる．

わけではない．

6.2.2　水　素　的　系

水素的な系の考察から始めよう．始状態 $|\mathrm{i}\rangle$ と終状態 $|\mathrm{f}\rangle$ は空間部分とスピン部分の積で書ける．

$$|\mathrm{i}\rangle = |n_\mathrm{i} l_\mathrm{i} m_\mathrm{i}\rangle |m_{s\mathrm{i}}\rangle, \qquad |\mathrm{f}\rangle = |n_\mathrm{f} l_\mathrm{f} m_\mathrm{f}\rangle |m_{s\mathrm{f}}\rangle \tag{6.7}$$

このうち空間部分の波動関数は

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \tag{6.8}$$

の形をとる．

状態 $|\mathrm{i}\rangle$ から状態 $|\mathrm{f}\rangle$ への電気双極子遷移の単位時間あたりの確率は，$|M_{\mathrm{fi}}|^2$ に比例することを示すことができる*．ここで，

$$M_{\mathrm{fi}} = \langle \mathrm{f}|\boldsymbol{\varepsilon} \cdot (-e\boldsymbol{r})|\mathrm{i}\rangle \tag{6.9}$$

はこの遷移の行列要素である．単位ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ は遷移に関与する放射の偏りベクトル，つまり光子の偏極ベクトルである．電気双極子演算子 $(-e\boldsymbol{r})$ はスピンにはよらない．つまり，電子のスピンは電気双極子遷移でその向きを変えない．したがって，$m_{s\mathrm{f}} = m_{s\mathrm{i}}$ でなければならず，この場合には式 (6.9) は

$$M_{\mathrm{fi}} = -e\langle n_\mathrm{f} l_\mathrm{f} m_\mathrm{f}|\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r}|n_\mathrm{i} l_\mathrm{i} m_\mathrm{i}\rangle \tag{6.10}$$

に帰着する．

磁気量子数についての選択則は光子の偏極に依存する．$\boldsymbol{\varepsilon}_x, \boldsymbol{\varepsilon}_y$ および $\boldsymbol{\varepsilon}_z$ を x, y および z 軸方向の単位ベクトルとしよう．z 方向を向いた直線偏光に対しては，$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_z$ であり $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r}$ は

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} = \boldsymbol{\varepsilon}_z \cdot \boldsymbol{r} = z = r\cos\theta = r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_1^0(\theta, \phi) \tag{6.11a}$$

となる．[$Y_1^\mu(\theta, \phi), \mu = 0, \pm 1$ のあらわな定義については式 (2.56) 参照．] x や y 方向の直線偏光のかわりに，xy 平面内で円偏極する光子，つまり円偏光を考える方が扱いやすい．そのような光子は z 軸のまわりの角運動量 ± 1 をもち，自然に磁気量子数の選択則を導く．xy 平面内での円偏光の偏りベクトルは $\boldsymbol{\varepsilon} = (\boldsymbol{\varepsilon}_x \pm \mathrm{i}\boldsymbol{\varepsilon}_y)/\sqrt{2}$ であり，

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{\varepsilon}_x \pm \mathrm{i}\boldsymbol{\varepsilon}_y) \cdot \boldsymbol{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm \mathrm{i}y) = \mp r\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) \tag{6.11b}$$

* この結果は 9.5 節で導く．

である．式 (6.11) と波動関数 (6.8) を行列要素 (6.10) に代入すると，

$$\int \mathrm{d}r r^3 R^*_{n_\mathrm{f} l_\mathrm{f}}(r) R_{n_\mathrm{i} l_\mathrm{i}}(r) \int \mathrm{d}\phi \sin\theta \mathrm{d}\theta Y^{m_\mathrm{f}*}_{l_\mathrm{f}}(\theta,\phi) Y^{\mu}_{1}(\theta,\phi) Y^{m_\mathrm{i}}_{l_\mathrm{i}}(\theta,\phi) \tag{6.12}$$

となる．ここで $\mu = 0$ は z 方向に直線偏極した光子に相当し，$\mu = \pm 1$ は xy 平面内で円偏極した光子に相当する．

式 (6.12) で ϕ についての積分は

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \exp[\mathrm{i}(m_\mathrm{i} + \mu - m_\mathrm{f})\phi]$$

であり，これは $m_\mathrm{f} = m_\mathrm{i} + \mu$ (ここで $\mu = 0, \pm 1$) でない限りゼロになる．したがって，$\Delta m_l = m_\mathrm{f} - m_\mathrm{i}$ は，軌道磁気量子数 m_l に対する選択側

$$\Delta m_l = 0,\ \pm 1 \tag{6.13}$$

を満たさなければならない．

軌道角運動量量子数に対する選択則もまた式 (6.12) から出てくる．球面調和関数の性質から

$$Y^{\mu}_{1}(\theta,\phi) Y^{m}_{l}(\theta,\phi) = a Y^{m+\mu}_{l+1}(\theta,\phi) + b Y^{m+\mu}_{l-1}(\theta,\phi) \tag{6.14}$$

と書くことができる*．ここで，a, b は l, m, μ に依存する定数である．式 (6.14) を式 (6.12) に代入すれば，球面調和関数の直交関係 (2.57) から，もし $l_\mathrm{f} = l_\mathrm{i} + 1$ を満足しないならば角度積分がゼロになる．すなわち $\Delta l = l_\mathrm{f} - l_\mathrm{i}$ は選択則

$$\Delta l = \pm 1 \tag{6.15}$$

を満たさなければならない．[もちろん磁気量子数に対する選択則もまた式 (6.14) から出てくる．しかし，選択則は**はじめから**簡単に導けるので，著者はそちらを選ぶ．]

球面調和関数 $Y^m_l(\theta,\phi)$ は，式 (2.63) で見るようにパリティ $(-1)^l$ をもつので，式 (6.14) と式 (6.12) から，電気双極子遷移での初期状態 $|\mathrm{i}\rangle$ と終状態 $|\mathrm{f}\rangle$ は異なったパリティをもたなければならず，角運動量選択則 (6.15) はすでにパリティ選択則 (4.33) を包含することが出てくる．このことは 1 電子系に特有であり，後で見るように一般には成り立たない．

角運動量とパリティの選択則 (6.13)，(6.15) は水素的系 (水素原子，He^+ など) やアルカリ原子の線スペクトルによって十分に裏づけられている．これらのスペクトルは定性的にはよく似ている．もちろん，水素原子系ではエネルギー準位は主量子

* 式 (6.14) は特別な場合であるが，このもっと一般的な式は，たとえば，Sakurai, p.216 に導かれている．

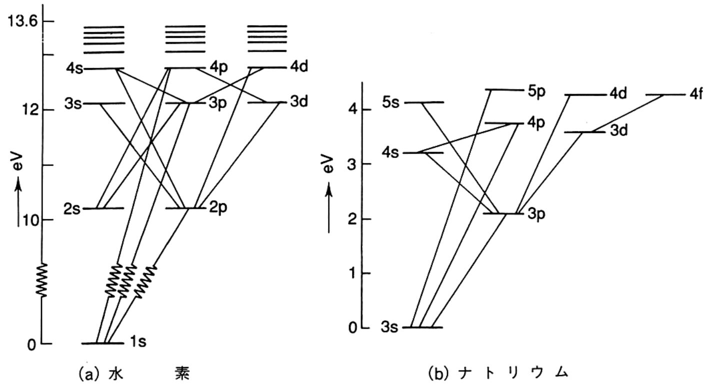


図 6.2　水素とナトリウムの低エネルギー準位および電気双極子遷移．微細構造は無視されている．

数 n にのみ依存し，軌道角運動量 l については縮退している．この縮退は，アルカリ原子の価電子に対しては除かれる．それは，この価電子が，閉殻内の電子によって遮蔽された原子核のクーロン場の中を運動するからである．その結果，アルカリ原子のエネルギーは，その価電子が $(n\mathrm{p})$ 軌道関数にある場合と $(n\mathrm{s})$ 軌道関数にある場合とでは大きく異なる．たとえば，ナトリウムでは価電子が (3p) 軌道関数にある第 1 励起状態は (3s) 基底状態より 2.1eV 上にあり，(3p)→(3s) 遷移が特徴的な黄色のナトリウム光をもたらす．水素原子では，いましているように微細構造を無視すれば，これらの準位は縮退している．図 6.2a, b に水素とナトリウムの場合の低エネルギー準位とそこでの電気双極子遷移を示す．各準位は価電子の軌道関数 (nl) で示されている．ナトリウムではそれらは通常 $n\,^2L$ のように，たとえば基底状態は $3\,^2\mathrm{S}$，で示される．もちろん，ここでのよい量子数は系の全角運動量 L であって，価電子の軌道角運動量 l ではない．ただし，殻電子を固定した中心力ポテンシャルとして記述し，1 電子近似を使うのは非常によい近似ではあるが．

6.2.3 多電子原子

さて，1 個より多くの電子をもつ原子に移ろう．しばしばそうであるように，LS 結合が正しいとすると (実際そういう場合が多いが)，式 (6.5),(6.6) および (4.30) で与えられる J, M およびパリティに関する選択則に加えて，もっと多くの選択則が電気双極子遷移に対して生じる．もし $L_{\rm i}, S_{\rm i}, L_{\rm f}, S_{\rm f}$ が始状態と終状態の軌道およびスピン角運動量量子数を，$M_{L{\rm i}}, M_{S{\rm i}}, M_{L{\rm f}}, M_{S{\rm f}}$ が相当する磁気量子数を表すものとして，始状態と終状態を

$$|{\rm i}\rangle = |\lambda_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}, S_{\rm i}, M_{S{\rm i}}\rangle, \qquad |{\rm f}\rangle = |\lambda_{\rm f}, L_{\rm f}, M_{L{\rm f}}, S_{\rm f}, M_{S{\rm f}}\rangle \tag{6.16}$$

と書くならば，このとき双極子遷移の行列要素は

$$\langle\lambda_{\rm f}, L_{\rm f}, M_{L{\rm f}}, S_{\rm f}, M_{S{\rm f}}|\sum_{j=1}^{Z}\boldsymbol{r}_j|\lambda_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}, S_{\rm i}, M_{S{\rm i}}\rangle \tag{6.17}$$

で与えられる．双極子演算子はスピンに依存しないので，ただちに選択則

$$\Delta M_S = M_{S{\rm f}} - M_{S{\rm i}} = 0, \qquad \Delta S = S_{\rm f} - S_{\rm i} = 0 \tag{6.18}$$

が導かれ，行列要素 (6.17) は

$$\delta(S_{\rm f}, S_{\rm i})\delta(M_{S{\rm f}}, M_{S{\rm i}})\langle\lambda'_{\rm f}, L_{\rm f}, M_{L{\rm f}}|\sum_{j=1}^{Z}\boldsymbol{r}_j|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle \tag{6.19}$$

となる．ここで，簡単のために，$\lambda_{\rm i}, S_{\rm i}, M_{S{\rm i}}$ を $\lambda'_{\rm i}$ で，$\lambda_{\rm f}, S_{\rm f}, M_{S{\rm f}}$ を $\lambda'_{\rm f}$ で表し，$\delta(a,b)$ で δ_{ab} を表した．

選択則 $\Delta S = 0$ は，電気双極子遷移は同じ多重項の状態間でのみ起こるということを意味する．たとえば，ヘリウムでは低励起状態は $(1{\rm s})(nl)$ の配置 $(n \geq 2)$ をとるが，この配置のおのおのは 1 重項と 3 重項を生じる．したがって，ヘリウムのスペクトルは 1 重項どうしの間の遷移と 3 重項どうしの間の遷移という二つの別々の系列に分類される．このことは図 6.3 に示してある．図の中で実線で示してある電気双極子遷移に加えて，破線で示した遷移

$$(1{\rm s})(2{\rm p})\ {}^3{\rm P}_1 \rightarrow (1{\rm s})^2\ {}^1{\rm S}_0 \tag{6.20}$$

が非常に弱いスペクトル線として観測される．この遷移は 3 重項から 1 重項への遷移であり，したがって，もし LS 結合が厳密に成り立つなら，電気双極子遷移としては起こりえない．項間遷移線 (intercombination line) または系間遷移線 (intersystem line) として知られているこの線は，電気双極子光子とは別のタイプの光子の放出に

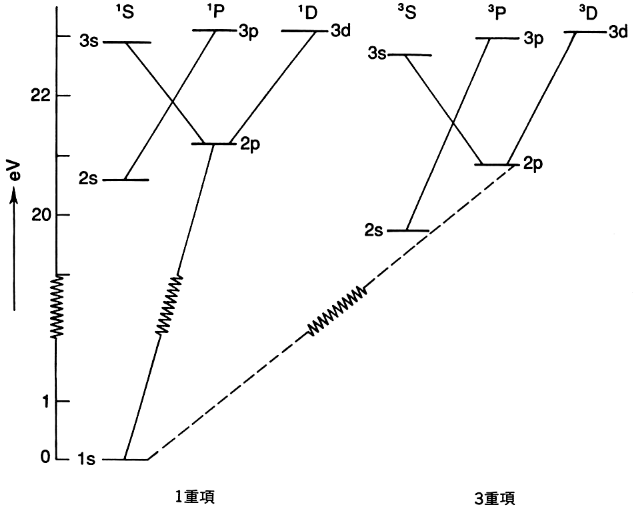


図 6.3　ヘリウムの低エネルギー準位とその間の電気双極子遷移．配置 (1s)(nl) に対応する準位は nl とラベルしてある．

よるものか，あるいは，LS 結合の破れにもとづくものでなければならない．どちらのメカニズムとも非常に弱いことがわかっており，したがって強度の弱い線になっている．もちろん，スピン–軌道相互作用は存在する．これはヘリウムのような軽い原子では非常に弱いものの，これが存在する結果として，L と S は単に近似的なよい量子数にすぎない．そして式 (6.20) の遷移における励起状態は，相当した 1 重項状態 (1s)(2p)^{1}P のわずかな混ざりを含み，それが基底状態への電気双極子遷移を許すことになる．逆に重い原子ではスピン–軌道相互作用は大きく，LS 結合はよい近似にならない．水銀 (Z=80) は (6s)^2 の外殻配置の基底状態をもち，式 (6.20) に類似した (6s)(6p)^{3}P$_1$ → (6s)^2 ^{1}S$_0$ の遷移が起こる．これが紫外スペクトルに強い線を生じる原因になっている．ここでは ^{3}P 状態は対応する ^{1}P 状態とのかなり大きな混ざりをもっている．

式 (6.19) の行列要素は L と M_L に対して次のような選択則を導く．

$$\Delta M_L = M_{Lf} - M_{Li} = 0,\ \pm 1 \tag{6.21a}$$

$$\Delta L = L_{\rm f} - L_{\rm i} = 0,\ \pm 1 \tag{6.21b}$$

M_L についての選択則 (6.21a) を導くために，式 (6.19) の行列要素の中で $\boldsymbol{r}_j$ をもう一度 $r_j Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)$ で置き換え，

$$\langle \lambda'_{\rm f}, L_{\rm f}, M_{L{\rm f}}| \sum_{j=1}^{Z} r_j Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j) |\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle \tag{6.22}$$

としよう．

$$L_z = \sum_{k=1}^{Z} -{\rm i}\hbar \frac{\partial}{\partial \phi_k}$$

であり，$|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle$ は L_z の固有状態で固有値 $\hbar M_{L{\rm i}}$ をもつので，

$$L_z Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j) = \hbar\mu Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)$$

および

$$\begin{aligned} &L_z\{Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle\} \\ &\quad = \{L_z Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)\}|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle + Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j) L_z |\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle \\ &\quad = \hbar(\mu + M_{L{\rm i}}) Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle \end{aligned}$$

が導かれる．したがって，$\sum r_j Y_1^\mu(\theta_j, \phi_j)|\lambda'_{\rm i}, L_{\rm i}, M_{L{\rm i}}\rangle$ は固有値 $\hbar(\mu + M_{L{\rm i}})$ をもつ L_z の固有状態である．このことから行列要素 (6.22) は，固有値 $\hbar M_{L{\rm f}}$ をもった L_z の固有状態である $|\lambda'_{\rm f}, L_{\rm f}, M_{L{\rm f}}\rangle$ と固有値 $\hbar(\mu + M_{L{\rm i}})$ をもった L_z の固有状態とのスカラー積であることがわかり，したがって，この行列要素は，もし

$$M_{L{\rm f}} = \mu + M_{L{\rm i}}$$

でなければゼロである．これからただちに選択則 (6.21a) が出てくる．なぜなら，μ は $0, \pm 1$ だけをとるからである．円偏光の光子に対しては $\mu = \pm 1, \Delta M_L = \pm 1$ であり，直線偏光の光子に対しては $\mu = 0, \Delta M_L = 0$ である．

L に関する選択則 (6.21b) の厳密な導出は本書の範囲を越えているので，ここではそれを前提とする*．L に関するこの選択則は，$\Delta L = 0$ を許すという点で式 (6.15) の 1 電子系に対する選択則 ($\Delta l = \pm 1$) とは異なることに注意する必要がある．もちろん，この違いは，後者の場合には l は状態のパリティを決めており，$\Delta l = 0$ ではパリティは変化しえないという事実にもとづいている．これに対して，L は多電子系のパリティには関係しない．たとえば，炭素の $(2{\rm p})^2$ 基底状態配置からくるあらゆる状態は正のパリティをもっている．なぜなら波動関数は積 $Y_1^{m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_1^{m_2}(\theta_2, \phi_2)$

* その導出については，たとえば，Bethe and Jackiw, Chapter 11 参照．

の線形結合 [式 (5.83a),(5.83b),(5.83c) 参照] であり，空間反転のもとで各球面調和関数にはそれぞれ (-1) が掛かるからである．したがって，$(2p)^2$ 配置から出てくる ^1S, ^3P および ^1D の各多重項はすべて同じパリティをもつ．もっと一般に，もし原子の状態が一つの配置 $(n_1l_1)(n_2l_2)\ldots(n_Zl_Z)$ で特徴づけられるならば，そのパリティは

$$\Pi = (-1)^{\Sigma l_j} \tag{6.23}$$

で与えられるのである．

われわれはここで，電気双極子遷移の選択則のまとめをしておこう．保存則から，したがってまったく一般的に，

$$\Delta J = 0,\ \pm 1 \tag{6.24a}$$

$$J_\mathrm{i} = 0 \to J_\mathrm{f} = 0 \text{ は厳密に禁制} \tag{6.24b}$$

$$\Delta M = 0,\ \pm 1 \tag{6.24c}$$

$$\Pi_\mathrm{f} = -\Pi_\mathrm{i} \tag{6.24d}$$

LS 結合では，これに加えて次の選択則をもつ．

$$\Delta S = 0: \quad \text{多重項間の遷移なし} \tag{6.24e}$$

$$\Delta M_S = 0 \tag{6.24f}$$

$$\Delta L = 0,\ \pm 1 \tag{6.24g}$$

$$\Delta M_L = 0,\ \pm 1 \tag{6.24h}$$

6.2.4 禁 制 遷 移

電気双極子遷移以外の他の原子遷移について，二，三のコメントを付け加えることでこの節を締めくくることにしよう．電気双極子行列要素がゼロであるような遷移は**禁制**である (forbidden) とよばれる．この場合，遷移は電気双極子光子の放出や吸収によっては起こりえない．原子の励起状態が電気双極子光子の放出によって起こることができないとき，つまりすべてのより低い状態への遷移が禁制ならば，原子がエネルギーを失うには何か他の過程によらなければならない．たとえば，異なった型の光子つまり角運動量が 1 でないとか，パリティが負でないような光子が放出されるのかも知れない．しかし，そのような過程は電気双極子遷移よりはるかに遅

い．条件次第で，他の競合する過程が支配的になるかも知れない．たとえば，原子は他の原子と衝突したり，放電管の壁と衝突したりして脱励起が起こるかも知れない．

脱励起が電気双極子遷移では起こりえない典型的な例は，原子の基底状態配置と同じ電子配置をもつ励起状態の場合である．なぜなら，そのような状態はすべて同じパリティをもつからである．たとえば，酸素の ^{3}P 基底状態，^{1}D 第 1 励起状態，^{1}S 第 2 励起状態は共通の $(2p)^4$ 配置をもっている．隣接する準位間の間隔は，どちらもともに約 2eV である．^{1}S 状態のもっとも起こりやすい放射崩壊は ^{1}D 第 1 励起状態への崩壊であり，パリティがプラスで角運動量が 2 の光子を放出する．しかし，電気 4 重極子遷移として知られているこの過程は非常に遅い．最も起こりそうな $^1\mathrm{D} \to {}^3\mathrm{P}$ 放射崩壊は，パリティがプラスで角運動量が 1 の光子を放するものであり，いわゆる磁気双極子遷移とよばれるものである．もし**正確な** LS 結合が成り立つならば，磁気双極子遷移は起こりえないということを示すことができる (問題 6.4 参照)．それゆえ，この遷移は酸素内のスピン–軌道相互作用が LS 結合のわずかな破れを引き起こすということによっている．ここでも，^{1}D 状態は非常に長い寿命をもつことになる．放電管の中で ^{1}S と ^{1}D 状態はふつうそのエネルギーを衝突によって失うが，大気の上空のような極端に低い気圧のもとでは，これらの遷移のスペクトル線が，たとえば夜空や北極光 (aurora borealis) の光の中に観測される．

★ 6.3 ベルの不等式

量子力学によれば，系の状態はその波動関数によって完全に指定される．しかし，系の性質 (すなわちオブザーバブル) は，一般には決まった値をとらず，その確率分布のみが決まる．そこから二つの解釈がおのずと可能になる．一つは，量子力学は本質的に確率的理論であり，それは自然がもつそのような構造を反映しているとするものである．もう一つの観点は，オブザーバブルの値を完全に決定するパラメターが存在するのだが，量子力学はその隠れたパラメター (hidden parameters) を含まない不完全な理論だという解釈である．波動関数はこれらのパラメターに関する確率分布を反映している．つまり，量子力学の確率的な性質 (stochastic nature) は，われわれの無知によるものだとするのである．この状況は，古典統計力学でのときと非常によく似ている．そこでは，完全に決定論的で因果的なミクロの理論から統計

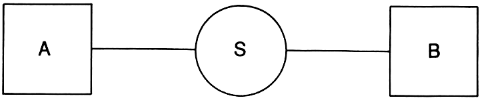


図 6.4　スピン相関実験の模式図．1 対の中性子が粒子源 S によるスピン 1 重項中で生み出される．これらの中性子はそれぞれ A と B のシュテルン–ゲルラッハ磁石まで飛んで行く．磁石は任意の方向のスピン成分が測れるように向きが変えられる．

的法則だけが得られる．1935 年の有名な論文で，Einstein, Podolsky と Rosen は，量子力学が不完全な理論であり，一般に受け入れられている観測についての量子力学的解釈はまったく不合理な結果を導くと主張した．ここでは彼らの議論を Bohm の定式化で説明しよう．

スピン $\frac{1}{2}$ の粒子の対，たとえば二つの中性子がある過程によって粒子源 S のところで，スピン 1 重項として発生するとしよう (図 6.4 参照)．中性子は互いに反対方向に飛んでいき，それぞれのスピンは A と B にある二つのシュテルン–ゲルラッハ磁石で分析される．磁石の方向は自由に変えることができ，任意の方向のスピン成分が測れるようになっている．いま，両方の磁石がともに単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{n}}$ の方向のスピン成分を測るように設定されているとする．スピン状態が 1 重項なので，二つの中性子のスピンは常に反対方向に向いている．それゆえ，A で中性子の $\hat{\boldsymbol{n}}$ 方向のスピン成分を測定した結果が $+\frac{1}{2}\hbar$ だったとすると，B で，対の相手の中性子のスピンを同じように測定すれば必ず $-\frac{1}{2}\hbar$ になる．(簡単のために，これらのスピン状態を $\hat{\boldsymbol{n}}$ の方向について $+$ および $-$ のスピン状態とよぶ．) この結論は任意の $\hat{\boldsymbol{n}}$ 方向について成り立つ．もし A での測定結果が $+$ ならば，B でのそれは $-$ になり，その逆も正しい．A における中性子の $\hat{\boldsymbol{n}}$ 方向のスピン成分を測ったとすると，B における中性子の同じ方向でのスピン成分を**知る**ことになるのである．それは完全に決まっている．この決定は，A での測定の結果としてもたらされたのであろうか？ もしそうなら，A での測定の過程は B での中性子にどのようにして伝わったのだろうか？ もし A と B での測定が同時に起こるように設定されていたら，何らかの瞬時の遠隔作用が存在しなければならないことになる！ 同様の結論が，A と B で磁石が異なった方向を向いている場合にも導かれる．もし A での磁石が x 方向に，B での磁石が z 方向に向けられていると，A において x 方向で $+$ の結果が得られれ

ば，B において z 方向の + か − の結果が等しい確率で得られる (おのおの $\frac{1}{2}$ の確率をもつ) ことがわかる．B での結果はもはや事前には決まってはいない．B での中性子と磁石は，A での磁石がどの方向に向いていたかということを，いったいどうやって「知る」のだろうか？ [A での磁石の向きを (何らかのランダムな過程によって) 後から決めるということすら可能である．その向きをどう決めたかに関する情報が，超光速で伝わらない限り，B での測定の時間に間に合わないようにすることだって可能である．] 1 対の中性子に対して，その対が生まれた瞬間からそれぞれのスピンは完全に決まっていて (すなわち，任意のスピン成分ははっきりと決まった値をもっていて)，A での測定は B での測定に影響を与えないし，逆もまた正しいと考える方が「合理的」なように見える．

Einstein は生涯，基本理論としての量子力学に満足しなかった．彼にとって，現実世界は，観測者によるどんな測定にもよらずに独立に存在する客観的性質をもった体系 (粒子，波動) から構成されていた．このような現実世界のもう一つの本質的な特徴は，B における物理的性質の測定の結果は，B から十分に離れた点 A での出来事，つまり，その出来事の情報が光の速度で伝播したとしても B における測定までには到達できないほど離れた点での出来事には依存するはずはない，ということである．これらの両方の要求を満たす理論は**実在論的局所理論** (realistic local theory) とよばれる．計算方法という点では，量子力学は広く成功している．大いに成功したその数学的形式を失うことなしに，実在論的局所理論になるようにそれを修正することが可能だろうか？

John S. Bell のこの論争に対する大きな寄与は，1964 年に現在**ベルの不等式**として知られている一つの規準をつくったことである．この規準は，実在論的局所理論ならどんな理論でも従わなければならない．以下でベルの不等式を導こう．そこで，量子力学がある相関実験に対してなす予言がベルの不等式を破ることがわかるだろう．それゆえ，量子力学を実在論的局所理論に修正することは不可能だということになる．量子力学と実在論的局所理論が異なった結果を予言する実験が存在することから，どちらが正しいかを見分けるのに，形而上学ではなく実験にもとづいて行えることを意味している．このような実験は実際に行われている．結果もベルの不等式を破るものであり，その破れの大きさは量子力学で要求されるものであった．言い換えれば，量子力学は自然と一致していたのだ．量子力学と自然はどちらも実在論的ではなく，また局所的でもない．それらはともに非常に奇妙なふるまいを示す．

ベルの不等式を上で考えた1重項状態にある二つのスピン $\frac{1}{2}$ 粒子のスピン相関の場合に対して導こう．ここではWignerによる特に簡単な証明を与えよう*．しかし，結果はスピン $\frac{1}{2}$ 粒子に特有なものではない．脚注で引用する論文の中で，Bellは非常に一般的な条件のもとでその不等式を得ている．

上のスピン相関実験に対してベルの不等式を導くために，われわれはAとBにおけるシュテルン–ゲルラッハ磁石(図6.4)の向きが回転でき，単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{n}}_1, \hat{\boldsymbol{n}}_2, \hat{\boldsymbol{n}}_3$ で特徴づけられた三つの方向のスピン成分が測定できることを要求しよう．実在論的理論(realistic theory)が保証すべきことは，どの中性子も，この相関実験ですべての三つの方向 $\hat{\boldsymbol{n}}_1, \hat{\boldsymbol{n}}_2, \hat{\boldsymbol{n}}_3$ でのスピン成分(それぞれ + か −)の確定値をもつということである．われわれはこれらのすべての成分を同時に測定できることは仮定しない．シュテルン–ゲルラッハ磁石を適切な向きに設定することによって，それらのうちのどの方向で測定するにしても，その結果が確実に予言できるということだけを仮定する．たとえば，一つの中性子が $(+-+)$ で特徴づけられるということは，この中性子に対しては $\hat{\boldsymbol{n}}_1$ 方向でのスピン成分の測定は確かに + の，$\hat{\boldsymbol{n}}_2$ 方向では − の，$\hat{\boldsymbol{n}}_3$ 方向では + の結果を生ずるということを意味している．したがって，中性子の対は，$(\sigma_1\sigma_2\sigma_3;\tau_1\tau_2\tau_3)$ で特徴づけられるいくつかのグループに分類される．ここで，σ_i と τ_i (そのおのおのは + または − の値をとる)は，それぞれAとBの磁石に向って飛んでいる中性子の $\hat{\boldsymbol{n}}_i$ 方向のスピン成分を表す．いま，Sで発生した中性子の対のなかで，グループ $(\sigma_1\sigma_2\sigma_3;\tau_1\tau_2\tau_3)$ に属するものの割合が $f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3;\tau_1\tau_2\tau_3)$ であるとしよう．これらの割合 f の値は，中性子の対が発生する過程に依存する．今の場合，中性子対は1重項として発生するので，同じ方向に関して逆向きのスピンをもたねばならない．たとえば，もし $\sigma_3 = +$ なら，τ_3 は − でなければならず，$f(+-+;-++) = 0$ となる．したがって，

$$\text{もし } \sigma_i = -\tau_i, \quad (i = 1, 2, 3) \text{ でないならば } \quad f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3;\tau_1\tau_2\tau_3) = 0 \tag{6.25}$$

となる．この書き方で局所性の要請が満たされていることに注意しよう．つまり，A

* E. P. Wigner, 'On hidden variables and quantum mechanical probabilities', *Am. J. Phys.*, **38** (1970), 1005. 量子力学の解釈におけるこの問題や他の諸問題についての十分な議論に関しては，読者に量子哲学についてのBellの論文集を参考としてあげておく．特に著者は 'Bertlemann's socks and the nature of reality' をお勧めする．これはかなり初歩的だが，たいへん面白いし，非常に明解である．ベルの不等式についての技術的でない良い文献としては，以下のようなものがある．B. d'Espagnat, *Scientific American*, **241** (1979), 128; N. D. Mermin, *Physics Today*, April 1985, 38; A. Shimoney, *Scientific American*, **258** (1988), 36.

でのスピン測定の結果は $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ の値と A での磁石の方向のみに依存しているが，B での磁石の方向にはよらないし，同様に B でのスピンの測定の結果は A でセットした磁石にはよらない．

われわれは，今や簡単に (++) のスピン相関を得ることができる．すなわち，中性子対に対して，A で $\hat{\boldsymbol{n}}_i$ に沿うスピンの成分と B で $\hat{\boldsymbol{n}}_j$ に沿うスピンの成分がともに + の結果を与える確率 $\langle \hat{\boldsymbol{n}}_i+; \hat{\boldsymbol{n}}_j+\rangle$ が得られる．それは

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_1+; \hat{\boldsymbol{n}}_2+\rangle = \sum_{\sigma_2\sigma_3}\sum_{\tau_1\tau_3} f(+\sigma_2\sigma_3; \tau_1+\tau_3) \tag{6.26}$$

と書ける．式 (6.25) の条件を考慮すれば (6.26) の和でゼロでないのは $\sigma_2 = -, \tau_1 = -$ と $\sigma_3 = -\tau_3 = \pm$ の項だけである．それゆえ，式 (6.26) は

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_1+; \hat{\boldsymbol{n}}_2+\rangle = f(+-+; -+-) + f(+--; -++) \tag{6.27a}$$

となる．同様にして次の式を得る．

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_3+; \hat{\boldsymbol{n}}_2+\rangle = f(+-+; -+-) + f(--+; ++-) \tag{6.27b}$$

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_1+; \hat{\boldsymbol{n}}_3+\rangle = f(++-; --+) + f(+--; -++) \tag{6.27c}$$

式 (6.27a) の右辺の 2 項はそれぞれ式 (6.27b), (6.27c) のいずれかにも出てくる．$f(\sigma_1\sigma_2\sigma_3; \tau_1\tau_2\tau_3)$ という割合は決して負ではないので，式 (6.27) から

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_1+; \hat{\boldsymbol{n}}_2+\rangle \le \langle \hat{\boldsymbol{n}}_3+; \hat{\boldsymbol{n}}_2+\rangle + \langle \hat{\boldsymbol{n}}_1+; \hat{\boldsymbol{n}}_3+\rangle \tag{6.28}$$

となる．これが**ベルの不等式** (Bell's inequality) である．

相関 $\langle \hat{\boldsymbol{n}}_i+; \hat{\boldsymbol{n}}_j+\rangle$ の量子力学による値は，第一原理にもとづいて簡単に計算できる (問題 6.5 参照)．あるいは前の結果を使って次のように容易に求められる．つまり，1 重項状態では，A に到達する中性子の $\hat{\boldsymbol{n}}_i$ の向きのスピン成分を測定した結果が + となる確率は $\frac{1}{2}$ である．この結果が得られたとき，B での中性子の $\hat{\boldsymbol{n}}_i$ の向きのスピン成分の測定した結果は必ず − となる．式 (5.56) でわれわれは，$\hat{\boldsymbol{z}}$ 軸の + の方向の状態にある中性子に対して，$\hat{\boldsymbol{n}}$ の方向のスピン成分の測定の結果が + を与える確率を計算した．$\hat{\boldsymbol{z}} = -\hat{\boldsymbol{n}}_i$ また $\hat{\boldsymbol{n}} = \hat{\boldsymbol{n}}_j$ とすると式 (5.56) は

$$\mathrm{P}(-\hat{\boldsymbol{n}}_i, \hat{\boldsymbol{n}}_j+) = \cos^2(\tfrac{1}{2}\theta) = \sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{ij}) \tag{6.29}$$

となる．ここで θ は $-\hat{\boldsymbol{n}}_i$ と $\hat{\boldsymbol{n}}_j$ の間の角度であり，$\theta_{ij} = \pi - \theta$ は $\hat{\boldsymbol{n}}_i$ と $\hat{\boldsymbol{n}}_j$ の間の角度である (図 6.5 参照)．そこから

$$\langle \hat{\boldsymbol{n}}_i+; \hat{\boldsymbol{n}}_j+\rangle = \tfrac{1}{2}\mathrm{P}(-\hat{\boldsymbol{n}}_i, \hat{\boldsymbol{n}}_j+) = \tfrac{1}{2}\sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{ij}) \tag{6.30}$$

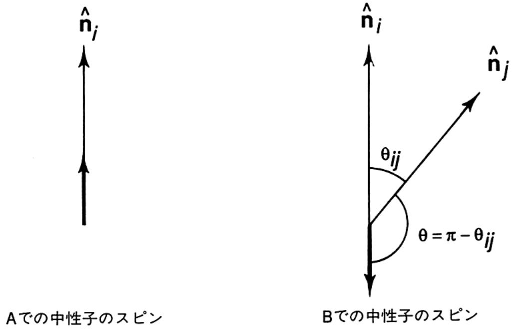


図 6.5　1 重項状態にある二つの中性子のスピン相関

が出てくる．

量子力学の予測が実在論的局所理論の予言と一致するためには，式 (6.30) の確率がベルの不等式 (6.28) を満足しなければならない．すなわち，不等式

$$\sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{12}) \le \sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{23}) + \sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{13}) \tag{6.31}$$

が成り立たねばならない．しかし，不等式 (6.31) が破れているような幾何学的配置が存在することを確かめるのは簡単である．たとえば，もし，$\hat{\boldsymbol{n}}_1, \hat{\boldsymbol{n}}_2, \hat{\boldsymbol{n}}_3$ が同一平面上にあり，$\hat{\boldsymbol{n}}_3$ が $\hat{\boldsymbol{n}}_1, \hat{\boldsymbol{n}}_2$ の間の角を 2 等分するならば，

$$\theta_{13} = \theta_{23} = \tfrac{1}{2}\theta_{12}$$

となる．これらの角度に対しては式 (6.31) は

$$\sin^2\theta_{13} \le 2\sin^2(\tfrac{1}{2}\theta_{13})$$

となり，これを簡単化すると

$$\cos^2(\tfrac{1}{2}\theta_{13}) \le \tfrac{1}{2}$$

となる．しかし $\cos(\frac{1}{2}\theta_{13})$ は $0 < \frac{1}{2}\theta_{13} < \frac{1}{4}\pi$ のときは $1/\sqrt{2}$ より大きくなり，不等式 (6.31) はこの範囲の角度に対しては破れる．つまり，量子力学はベルの不等式を破っており，その予言には実在論的局所理論とは両立しないものが含まれる．

ベルの不等式をテストするために，今までに少なくとも 12 の相関実験が行われた．そのうちの一つでは陽子を使っているが，ほかはすべて 2 光子の偏極 (簡単にいえば右円偏光と左円偏光が，光子の二つのスピン状態に対応する) の相関を観測し

たものである．非常に初期の二つの実験を除いて，すべての場合に結果は実験誤差の範囲内で量子力学と一致し，ベルの不等式は，破れていた．その破れは通常，標準偏差の数倍程度であった．これらの実験では一つを除いてすべての場合，固定した偏極分析器が使われた．このことは，A での測定は，何かまだよくわかっていない長距離相互作用を通じて B での分析器の方向によって影響される (またその逆も起こる) という可能性を排除しない．しかも，この影響は光より速く伝わらなくても，特殊相対性理論を破らなくてもすむ可能性を残している．Aspect のグループ* の実験はまさにこの点を検証しており，したがって，きわめて決定的なものであった．この実験では可動の偏極分析器の方向を，光子の対が光源を離れた後に選択する．しかも，そのタイミングを十分に遅らせることによって，一方の分析器から他方に，この情報が仮に光速度で伝わったとしても，そこでの偏極の測定には間に合わないようになされた．この実験の結果は量子力学とはよく一致したが，ベルの不等式を標準偏差の 5 倍の精度で破っていた．したがって，自然は，おそらく量子力学が描き出すような奇妙な存在なのだと，結論せざるをえない．

問　題

6.1 窒素原子の基底状態の分光学的な項を，フントの規則が適用できると仮定して求めよ．基底状態の波動関数のうち，p 状態にある電子の部分を，波動関数 $\psi_{2,1,m}(\boldsymbol{r})$ $(m = 1, 0, -1)$ を使って書き下せ．

6.2 3 個の同じ p 状態の電子，すなわち，$(n\mathrm{p})^3$ の配置にある電子から，どのような多重項が生じるか？

6.3 炭素での次の遷移のうちでどれが電気双極子遷移か？

(a) $(2s)^2(2p)(3d)\,{}^3D \to (2s)^2(2p)^2\ {}^3P$
(b) $(2s)^2(2p)(3s)\,{}^3P \to (2s)^2(2p)^2\ {}^1S$
(c) $(2s)^2(2p)(3d)\,{}^1D \to (2s)^2(2p)(3s)\,{}^1P$
(d) $(2s)(2p)^3\ {}^3D \to (2s)^2(2p)^2\ {}^3P$
(e) $(2s)^2(2p)(3p)\,{}^3P \to (2s)^2(2p)^2\ {}^3P$
(f) $(2s)(2p)^3\ {}^5S \to (2s)^2(2p)^2\ {}^3P$
(g) $(2s)^2(2p)(3d)\,{}^1D \to (2s)^2(2p)^2\ {}^1S$
(h) $(2s)^2(2p)(3s)\,{}^1P \to (2s)^2(2p)^2\ {}^1S$

* A. Aspect, J. Dalibard and G. Roger, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982), 1804.

6.4 磁気双極子光子は，パリティが正で $\hbar$ の角運動量をもつ．磁気双極子光子が放出される原子遷移において，始状態 $|\mathrm{i}\rangle$ と終状態 $|\mathrm{f}\rangle$ の間の遷移に対する選択則を求めよ．

この遷移での磁気双極子放射の放出による行列要素は

$$\langle \mathrm{f}|\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}|\mathrm{i}\rangle \tag{6.32}$$

に比例する．ここで $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ は原子の合成された全軌道角運動量および全スピン角運動量演算子である．もし LS 結合が原子に対して厳密に成り立つならば，磁気双極子放射の放出を伴うような $|\mathrm{i}\rangle \to |\mathrm{f}\rangle$ の遷移は起こりえないことを示せ．

6.5 $1, 2$ とラベルづけられた二つのスピン $\frac{1}{2}$ の粒子がスピン 1 重項状態 χ_0 にある．$\hat{\boldsymbol{a}}$ と $\hat{\boldsymbol{b}}$ は二つの単位ベクトルとする．χ_0 を $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{a}}$ と $\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{b}}$ の固有状態で展開して，粒子 1 のスピンと粒子 2 のスピンがそれぞれ $\hat{\boldsymbol{a}}$ と $\hat{\boldsymbol{b}}$ に比例する確率を計算せよ．$\hat{\boldsymbol{a}} = \pm\hat{\boldsymbol{b}}$ の場合に対して，得られた結果を解釈せよ．

6.6 $1, 2$ とラベルづけられた二つのスピン $\frac{1}{2}$ の粒子がスピン 1 重項状態 χ_0 にある．$\hat{\boldsymbol{a}}$ と $\hat{\boldsymbol{b}}$ は二つの単位ベクトルとする．この状態での積 $(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{a}})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{b}})$ の値の期待値を計算せよ．

7

束縛状態の摂動論

古典物理でもそうだが，量子力学の問題で正確に解けるものはほとんどない．たいていの場合，シュレーディンガー方程式はほんの近似的に解けるだけである．応用の広さを反映して，いろいろな近似法が存在しており，これらを用いて定常状態，遷移，衝突問題などが扱われる．以下の章で，これらの方法のいくつか学ぶことにしよう．

この章では，束縛状態に対する摂動論を展開する．われわれは「すべてのこと」がわかっている系から，あるいは少なくとも知るべきことがすべてわかっている系からごくわずかしか異なっていない系に対して，その定常状態 (すなわち，エネルギー固有値と固有関数) を見つけたい．ここでは主に最低次の摂動論を考えよう．この場合の結果はその応用が非常に簡単で，量子力学の最も役に立つ公式の一つになっている．これに対して，高次の摂動論は非常に手の込んだ計算になる．

この章の結果をこれまでの章の角運動量の理論と組み合わせることによって，われわれは込み入った実際的な系の取扱いができるようになる．このことは 7.4 節と 7.5 節で，原子中のスピン–軌道相互作用とゼーマン効果を考察することによって，具体的になされる．これらの応用がとても手に負えそうもないとか，退屈だと思う読者はどこで中断してもかまわない．これらの応用が後で本書の中で必要になることはない．

7.1 縮退のない場合

二つの部分に分けられる次のハミルトニアン H を考えよう.

$$H = H_0 + \lambda V \tag{7.1}$$

ここで H_0 は近似的な摂動のないハミルトニアンであり，λV は小さな摂動である．H, H_0, V はオブザーバブルなので，エルミート演算子である．また，λ は実数のパラメターである．V ではなくて λV を摂動とよぶことによって，摂動論の異なる次数，つまり λ の異なるべきが見分けやすくなる．また，そうすることによって，λ を連続的に変えることで摂動の強さを変化させることができる．たとえば，もし λV がある原子に作用させた磁場の効果を表すなら，その場の強さを変えることができる．あるいは，もし λV がある原子中のスピン–軌道相互作用を表すなら，われわれはその強さを制御はできないので，スピン–軌道相互作用を徐々に効かせるというのは理論的な想像になる．

まずはじめに，H_0 と H は，ともにも完全に離散的なエネルギー固有値のスペクトルをもっていると仮定する．この章では，さらに H_0 の固有値は縮退していないと仮定しよう．H_0 の固有値を $E_n^{(0)}$, $n = 1, 2, \ldots$ で表し，対応する固有状態を $|\phi_n\rangle$ で表そう．つまり，

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^{(0)}|\phi_n\rangle \tag{7.2}$$

である．状態 $|\phi_n\rangle$ は直交するが，また同時に規格化されているものとする．小さな摂動 λV が働くと各状態 $|\phi_n\rangle$ とそのエネルギーはわずかに変化する．つまり，$|\phi_n\rangle$ は $|\psi_n\rangle$ に移行し，$E_n^{(0)}$ はわずかにずれて E_n になる．すなわち，$|\psi_n\rangle$ は固有値 E_n をもった H の固有状態である．

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \tag{7.3}$$

この方程式を解くために，E_n と $|\psi_n\rangle$ を λ のべきで展開しよう．

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{7.4a}$$

$$|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots \tag{7.4b}$$

これらの式は，摂動のない場合からのエネルギーと状態に対する補正項 $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)}$, $\ldots$ と $|\phi_n^{(1)}\rangle, |\phi_n^{(2)}\rangle, \ldots$ を定義する．λ の項は 1 次の補正項，λ^2 の項は 2 次の補正

項であり，さらに高次のものが続く．式 (7.4b) で補正項 $|\phi_n^{(1)}\rangle, |\phi_n^{(2)}\rangle, \ldots$ を補正のない状態 $|\phi_n\rangle$ に直交するように選ぶことが可能である．

$$\langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle = \langle\phi_n|\phi_n^{(2)}\rangle = \cdots = 0 \tag{7.5}$$

後の都合のために，こう選ぶことにするが，これによって，式 (7.41b) で与えられた状態 $|\psi_n\rangle$ は 1 に規格化されないことになる．(もちろん，必要なら $\sqrt{\langle\psi_n|\psi_n\rangle}$ で割れば規格化される．)

展開式 (7.4) を式 (7.3) に代入して，

$$\begin{aligned}&(H_0 + \lambda V)(|\phi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots)\\ &\qquad -(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(|\phi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_n^{(2)}\rangle + \cdots) = 0\end{aligned} \tag{7.6}$$

が得られる．この式が λ の任意の値に対して成り立つためには，λ の各べきの係数は別々にゼロにならなけらばならない．λ に依存していない項は，ちょうど無摂動系に対する式 (7.2) である．λ の 1 次と 2 次の項はそれぞれ次の式を与える．

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\phi_n^{(1)}\rangle = -(V - E_n^{(1)})|\phi_n\rangle \tag{7.7a}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\phi_n^{(2)}\rangle = -(V - E_n^{(1)})|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n\rangle \tag{7.7b}$$

1 次の摂動論 は式 (7.7a) から導かれる．この式の $|\phi_n\rangle$ とのスカラー積をとると

$$\langle\phi_n|H_0 - E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = -\langle\phi_n|V|\phi_n\rangle + E_n^{(1)}\langle\phi_n|\phi_n\rangle \tag{7.8}$$

となる．ここで，H_0 のエルミート性 [式 (5.15)] を使えば，任意の状態 $|\chi\rangle$ と H_0 の任意の固有状態 $|\phi_p\rangle$ (そのエネルギーは $E_p^{(0)}$ とする) に対して

$$\langle\phi_p|H_0|\chi\rangle = E_p^{(0)}\langle\phi_p|\chi\rangle \tag{7.9}$$

となる．特に，

$$\langle\phi_n|H_0|\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle$$

である．それゆえ式 (7.8) の左辺はゼロになり，また，$|\phi_n\rangle$ は規格化されているので，この式は

$$\lambda E_n^{(1)} = \langle\phi_n|\lambda V|\phi_n\rangle \tag{7.10}$$

となる．この式は，量子力学で最も役に立つ方程式の一つと著者がいつもいっているものである．つまり，エネルギー準位 $E_n^{(0)}$ の 1 次近似のずれ $\lambda E_n^{(1)}$ は摂動項 λV の無摂動状態 $|\phi_n\rangle$ での期待値で与えられるのである．

状態 $|\phi_n\rangle$ に対する 1 次の補正 $\lambda|\phi_n^{(1)}\rangle$ を求めるために，われわれは式 (7.7a) の $|\phi_p\rangle$ $(p \neq n)$ とのスカラー積をとる．

$$\langle\phi_p|H_0 - E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = -\langle\phi_n|V - E_n^{(1)}|\phi_n\rangle \tag{7.11}$$

$|\phi_n^{(1)}\rangle$ を無摂動状態 $|\phi_n\rangle$ で

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p\neq n} a_{np}|\phi_p\rangle \tag{7.12}$$

と展開すると，式 (7.11) の左辺を

$$\langle\phi_p|H_0 - E_n^{(0)}|\phi_n^{(1)}\rangle = (E_p^{(0)} - E_n^{(0)})a_{np} \tag{7.13}$$

と書くことができる．ここで，式 (7.9) を使った．$|\phi_p\rangle$ と $|\phi_n\rangle$ は直交しているので，式 (7.11) の右辺は

$$-\langle\phi_p|V - E_n^{(1)}|\phi_n\rangle = -\langle\phi_p|V|\phi_n\rangle \equiv -V_{pn} \tag{7.14}$$

となり，行列要素 V_{pn} を定義する．式 (7.11),(7.13) および (7.14) から

$$a_{np} = \frac{V_{pn}}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \tag{7.15}$$

が得られる．したがって，状態 $|\phi_n\rangle$ に対する 1 次の補正項は式 (7.12) より

$$\lambda|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p\neq n} \frac{\lambda V_{pn}}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}}|\phi_p\rangle \tag{7.16}$$

で与えられる．

1 次近似の波動関数 $|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle$ に対しては，$\langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle = 0$ なので，

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = (\langle\phi_n| + \lambda\langle\phi_n^{(1)}|)(|\phi_n\rangle + \lambda|\phi_n^{(1)}\rangle) = 1 + O(\lambda^2) \tag{7.17}$$

となる．したがって，1 次近似の波動関数はすでに 1 に規格化されている．[高次の近似では式 (7.4b) で定義された $|\phi_n\rangle$ は 1 に規格化されてはいない．]

式 (7.10) と式 (7.16) が摂動の 1 次近似の結果を表している．エネルギーのずれ (7.10) が状態 $|\phi_n\rangle$ だけを含むのと違って，波動関数に対する補正 (7.16) は無摂動状態の完全系全体に依存しており，一般にはとても手に負えない計算をもたらす．

2 次近似の結果は式 (7.7b) から同様のやり方で出てくる．ここではこのエネルギーのずれ $\lambda^2 E_n^{(2)}$ を導くだけにしよう．(7.7b) の $|\phi_n\rangle$ とのスカラー積をとって，

$$\langle\phi_n|H_0 - E_n^{(0)}|\phi_n^{(2)}\rangle = -\langle\phi_n|V|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\phi_n|\phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} \tag{7.18}$$

が得られる．この式の左辺の項と右辺の第 2 項は消えるので，

$$E_n^{(2)} = \langle\phi_n|V|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p\neq n} a_{np}V_{np} \tag{7.19}$$

となる．ここで，式 (7.12) の展開を $|\phi_n^{(1)}\rangle$ に代入した．式 (7.15) で与えられた a_{np} を使い，また，エルミート性の条件 $V_{np} = V_{pn}^*$[つまり，式 (5.15b) を $\langle\phi_n|V|\phi_p\rangle$ に応用したもの)] を使うことによって，式 (7.19) から，2 次のエネルギーのずれに対する最終結果として

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \frac{\lambda^2 |V_{pn}|^2}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \tag{7.20}$$

が得られる．

摂動論が有効なためには，生み出される補正が小さいものでなければならない．その場合には，最低次の摂動論の計算で十分こと足りるのである*．波動関数 $|\phi_n\rangle$ への 1 次の変化が小さいためには，式 (7.16) から

$$|\lambda V_{pn}| \ll |E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| \qquad (\text{すべての } p \neq n \text{ に対して}) \tag{7.21}$$

が必要条件として得られる．もしこの条件が成り立っていれば，無摂動状態 $|\phi_n\rangle$ への他の状態 $|\phi_p\rangle$, $p \neq n$ の混ざりは小さい．同様に，準位のずれ (level shift) $\lambda E_n^{(1)}$ が小さいことも要求される．一般に，行列要素の対角成分 V_{nn} の大きさは非対角成分 V_{pn} と同じオーダーであろう．すると，条件 (7.21) は

$$|\lambda V_{nn}| \ll |E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| \qquad (\text{すべての } p \neq n \text{ に対して})$$

となり，したがって，

$$|\lambda E_n^{(1)}| = |\lambda V_{nn}| \ll \text{Min}|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}| \tag{7.22}$$

を意味することになる．すなわち，1 次の準位のずれ $\lambda E_n^{(1)}$ は，$E_n^{(0)}$ とそれにエネルギーが一番近い準位の間の準位間隔 $\text{Min}|E_n^{(0)} - E_p^{(0)}|$ に比べて小さくなければならない．

条件 (7.21), (7.22) は，準位 $E_n^{(0)}$ が縮退していれば成り立たない．この場合，同じエネルギー $E_p^{(0)} = E_n^{(0)}$ をもった状態 $|\phi_p\rangle$, $p \neq n$ がいくつか存在して，式 (7.16), (7.20) の分母のうちのいくつかがゼロになり，したがってその結果は意味のないものになる．われわれは 7.3 節で縮退した場合をどう取り扱うかを学ぶ†．

---

* 1 次のエネルギーのずれ，式 (7.10) の $E_n^{(1)}$ が，たとえば，ある対称性のために，たまたま，ちょうどゼロになることがあるかも知れない．その場合には，われわれは 2 次の補正項 (7.20) に進んで行かなければならない．

† 実際，もし一つ以上の準位が $E_n^{(0)}$ に非常に近くにあって，式 (7.16) と式 (7.20) の分母の中にが小さくなるものがあるときは，摂動論を修正をする必要がある．この興味ある状況の分析については，たとえば，Davydov, pp. 175–178 参照．

はじめ要求していた条件，つまり，すべての無摂動エネルギー準位に縮退がないという条件を緩めることができるのは今や明らかである．単に，われわれが計算しようとしている準位 $E_n^{(0)}$ の縮退がないと仮定するだけでよい．式 (7.16) と式 (7.20) での困難は，単に $E_n^{(0)}$ が縮退しているということだけから生ずるものであり，これらの式はたとえ他の準位 $E_p^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ が縮退していたとしても依然として正しい．

最後に，$E_n^{(0)}$ が離散的な準位である限り，完全に離散的なエネルギースペクトルへの制限を緩めることができるということに注意しよう．もし，H_0 のエネルギー固有値のスペクトルが離散的な部分と連続的な部分からなる (たとえば，水素原子の場合のように) とすれば，式 (7.16) と式 (7.20) に現れる和は，離散的な状態にわたる和と連続状態にわたる積分を足し合わせたもに置き換えられる．重要な 1 次近似の結果 $E_n^{(1)} = V_{nn}$ は前と同様に成り立つ．

7.2　ヘリウムの基底状態

縮退のない摂動論の簡単な応用は，ヘリウム原子あるいはヘリウム型イオンの基底状態によって提供される．この 2 電子系のハミルトニアンは

$$H = H_0 + V \tag{7.23a}$$

である．ここで

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}({\nabla_1}^2 + {\nabla_2}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{7.23b}$$

$$V = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{7.23c}$$

である．$Z = 2$ の場合はヘリウム原子であり，$Z > 2$ の場合はヘリウム型イオンである．無摂動ハミルトニアン H_0 は互いに相互作用をしない二つの水素的系を表す．その基底状態で各電子は (1s) 状態にあり，その波動関数 $\psi_{100}(r)$ とエネルギー E_1 は式 (2.92), (2.100) と (2.95) で与えられて，

$$\psi_{100}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi {a_0}^3}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-Zr/a_0}, \qquad E_1 = -Z^2 \,\mathrm{Ry} \tag{7.24}$$

となる．2 電子ハミルトニアン H_0 の基底状態は，積の波動関数 $\psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)$ であり，そのエネルギーは

$$2E_1 = -2Z^2 \,\mathrm{Ry} \tag{7.25}$$

である．この完全反対称の基底状態は $(1s)^2\ {}^1S_0$ 状態

$$\Phi(1,2) = \frac{Z^3}{\pi {a_0}^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \tag{7.26}$$

である．

この基底状態のエネルギー (7.25) に対する 1 次の補正は式 (7.10) から

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi(1,2) | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} | \Phi(1,2) \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{Z^3}{\pi {a_0}^3} \right)^2 \int d^3\boldsymbol{r}_1\, d^3\boldsymbol{r}_2 \frac{1}{r_{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \end{aligned} \tag{7.27}$$

で与えられる．式 (7.27) の積分は解析的に計算でき*,

$$E^{(1)} = \tfrac{5}{4} Z\ \mathrm{Ry} \tag{7.28}$$

の結果を与える．

式 (7.25) と式 (7.28) を合わせて，1 次の摂動論での基底状態のエネルギーとして

$$2E_1 + E^{(1)} = (-2Z^2 + \tfrac{5}{4}Z)\ \mathrm{Ry} \tag{7.29}$$

が得られる．ヘリウムに対して，これは基底状態のエネルギー -5.5Ry を与えるが，それは実験値 -5.81Ry よりわずかに 6% 上にあるだけである．これは式 (7.25) の 0 次のエネルギー -8Ry に対する実質的な改良になっている．電子–電子間の斥力 (7.23c) が電子と核子の間のクーロン相互作用の大きさにほぼ匹敵することを考慮するならば，これは驚くべき良い結果である．次の章で，われわれは基底状態のエネルギーを計算するための変分法を展開するが，その方法によるともっと簡単に，はるかによい結果が得られることがわかるだろう．

7.3 縮退のある場合

今度は無摂動ハミルトニアン H_0 の固有値 $E_n^{(0)}$ が s 重に縮退している場合，つまり，この同じ固有値に s 個の線形独立な固有関数 $|u_{n\alpha}\rangle$ $(\alpha = 1, 2, \ldots, s)$ が属する場合を考えよう．$|u_{n\alpha}\rangle$ は直交規格化

$$\langle u_{n\alpha} | u_{n\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, \ldots, s) \tag{7.30}$$

されるように選ばれ，$|u_{n\alpha}\rangle$ $(\alpha = 1, 2, \ldots, s)$ の任意の線形結合は，また H_0 の固有関数であり，また同じエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ をもつ．したがって，摂動展開の 0 次

* たとえば，Davydov, p. 344 参照.

にとるべき状態は一意的には決まらない．われわれがまず最初にしなければならないことは，摂動論の出発点に適した s 個の規格化された状態

$$|\phi_{ni}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{s} c_{i\alpha}|u_{n\alpha}\rangle \qquad (i = 1, 2, \ldots, s) \tag{7.31}$$

を見つけることである．ここで $c_{i\alpha}$ は定数の係数である．この状態が摂動論のための正しい線形結合であれば，これから H の固有値 E_{ni} と固有関数 $|\psi_{ni}\rangle$ に対する意味のある摂動展開

$$E_{ni} = E_n^{(0)} + \lambda E_{ni}^{(1)} + \lambda^2 E_{ni}^{(2)} + \cdots \qquad (i = 1, \ldots, s) \tag{7.32a}$$

$$|\psi_{ni}\rangle = |\phi_{ni}\rangle + \lambda|\phi_{ni}^{(1)}\rangle + \lambda^2|\phi_{ni}^{(2)}\rangle + \cdots \qquad (i = 1, \ldots, s) \tag{7.32b}$$

が導かれる．これらは

$$H|\psi_{ni}\rangle = (H_0 + \lambda V)|\psi_{ni}\rangle = E_{ni}|\psi_{ni}\rangle \qquad (i = 1, \ldots, s) \tag{7.33}$$

を満たす．状態 $|\psi_{ni}\rangle$ $(i = 1, \ldots, s)$ は，一般に異なった固有値 E_{ni} をもつであろう．すなわち，摂動 V の効果は s 重に縮退した準位 $E_n^{(0)}$ を，最大で s 個のいくつかの準位に，分裂させることである．ある場合には，V は準位 $E_n^{(0)}$ を分裂させずにずらすだけということもある．

われわれは 7.1 節で，縮退がある場合には状態の 1 次の補正とエネルギーの 2 次の補正の展開式 (7.16) と (7.20) は，一般に分母がゼロになる項を含むことを知った．したがって，この展開が意味をもつのは，これらの項の分子がゼロになるときだけである．この規準を利用して正しい 0 次の線形結合 (7.31) を決定することができる．

$$\langle\phi_{ni}|V|\phi_{nj}\rangle = \langle\phi_{ni}|V|\phi_{ni}\rangle\delta_{ij} \qquad (i, j = 1, \ldots, s) \tag{7.34}$$

であることを要請する．つまり，$s \times s$ 行列 $\langle\phi_{ni}|V|\phi_{nj}\rangle$ $(i, j = 1, \ldots, s)$ は対角行列とする．この条件が満たされるなら，1 次の準位のずれは簡単に得られる．式 (7.7a) はここでは

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\phi_{ni}^{(1)}\rangle = -(V - E_{ni}^{(1)})|\phi_{ni}\rangle \tag{7.35}$$

で置き換わっている．$|\phi_{ni}\rangle$ とのスカラー積をとれば，前と同様に，この式の左辺は消え，

$$E_{ni}^{(1)} = \langle\phi_{ni}|V|\phi_{ni}\rangle \tag{7.36}$$

が得られる．これは 1 次の準位のずれに対する以前の結果 (7.10) に一致している．

正しい 0 次の線形結合 (7.31) を見つける方法は二つある．「力ずくの方法」に頼るか，あるいは対称性の議論によるかである．後者のやり方の方が (それは頭を使わ

なければならないが) 面白く，簡単であり，しばしばそれだけで十分である．まずはじめにそれを取り扱おう．

H_0 および V と可換なエルミート演算子 A が見つかったとしよう．

$$[H_0, A] = 0, \qquad [V, A] = 0 \tag{7.37}$$

3.1 節からわかるように，このことは H_0 と A が共通の固有状態の完全系をもっていることを意味しており，H_0 の固有値 $E_n^{(0)}$ に属する固有関数 $|u_{n\alpha}\rangle$ $(\alpha = 1, \ldots, s)$ を，それらがまた A の固有関数にもなるように選ぶことができる．

$$A|u_{n\alpha}\rangle = a_{n\alpha}|u_{n\alpha}\rangle \qquad (\alpha = 1, \ldots, s) \tag{7.38}$$

ここで，$a_{n\alpha}$ は A の対応する固有値である．式 (7.37) と式 (7.38) から

$$\begin{aligned} 0 = \langle u_{n\alpha}|[V, A]|u_{n\beta}\rangle &= \langle u_{n\alpha}|VA - AV|u_{n\beta}\rangle \\ &= (a_{n\beta} - a_{n\alpha})\langle u_{n\alpha}|V|u_{n\beta}\rangle \qquad (\alpha, \beta = 1, \ldots, s) \end{aligned}$$

となり，したがって，

$$V_{\alpha\beta} \equiv \langle u_{n\alpha}|V|u_{n\beta}\rangle = 0 \qquad (a_{n\beta} \neq a_{n\alpha};\ \alpha, \beta = 1, \ldots, s) \tag{7.39}$$

となる．それゆえ，もしすべての s 個の固有値 $a_{n1}, \ldots, a_{ns}$ が互いに異なっていれば，$s \times s$ 行列 $V_{\alpha\beta}$ は対角行列になっており，$|u_{n1}\rangle, \ldots, |u_{ns}\rangle$ はすでにそのままで摂動論の正しい 0 次の状態になっている．(たとえ，固有値のいくつかが異なっているだけでも，これは「力ずくの方法」で解かなければならない問題のサイズを小さくするのに有効な方法である．)

この結果を一つの簡単な例で示してみよう．中心力ポテンシャル $V_0(r)$ の中を運動している粒子が

$$V = 定数 \times l_z \tag{7.40}$$

というポテンシャルで摂動を受けたとしよう．ここで l_z は軌道角運動量の z 成分である．

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0(r)$$

は球対称だから，H_0 は l_z とも，またもちろん，V とも可換である．したがって，$H_0, \boldsymbol{l}^2$ および l_z の共通の固有状態 $|u_{nlm}(\boldsymbol{r})\rangle$ は摂動論の正しい線形結合である．明らかに，

$$\langle u_{nlm'}|V|u_{nlm}\rangle = 定数 \times \hbar m \delta_{mm'}$$

であり，式 (7.40) のポテンシャルは H_0 のどの準位 $E_{nl}^{(0)}$ の縮退も完全に解く．すなわち，準位 $E_{nl}^{(0)}$ を $(2l+1)$ 個の準位 E_{nlm} $(m = l, \ldots, -l)$ に分裂させる．

この例は，H_0 の対称性に起因する縮退は，より低い対称性をもった摂動を加えることによって，その縮退の程度が減るか，完全になくなるという，一般的な結果の例証になっている．上の場合では，H_0 は球対称であるが，V したがって H は，単に z 軸のまわりの軸対称性だけをもつ．一方，H_0 と同じ対称性をもった摂動 V は，一般に，その縮退に影響を与えることはない．上の例で，もし摂動 (7.40) を中心力ポテンシャル $V(r)$ で置き換えたとしたら，H_0 の準位 $E_{nl}^{(0)}$ は $V(r)$ のせいでずれるけれども，準位の分裂を引き起こすことはない．それは，全ハミルトニアン H もまた回転に関して不変だからである*．この場合には，準位のずれは

$$E_{nl}^{(1)} = \langle \phi_{nl} | V(r) | \phi_{nl} \rangle \tag{7.41a}$$

で与えられる．ここで，$|\phi_{nl}\rangle$ は以下の任意の規格化された線形結合

$$|\phi_{nl}\rangle = \sum_{m=-l}^{l} c_m |u_{nlm}(\boldsymbol{r})\rangle \tag{7.41b}$$

である (問題 7.3 参照)．

最後に，摂動論に対する正しい 0 次の線形結合を見いだすための「力ずくの方法」を展開しよう．再び式 (7.35) から始める．

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\phi_{ni}^{(1)}\rangle = -(V - E_{ni}^{(1)})|\phi_{ni}\rangle \tag{7.35}$$

ここで，0 次の状態は，

$$|\phi_{ni}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{s} c_{i\alpha} |u_{n\alpha}\rangle \qquad (i = 1, 2, \ldots, s) \tag{7.31}$$

で与えられ，われわれはこの式の係数 $c_{i\alpha}$ を決めなければならない．式 (7.35) の $|u_{n\beta}\rangle$ とのスカラー積をとると，この式の左辺は前と同様に消え，

$$\langle u_{n\beta} | V | \phi_{ni} \rangle = E_{ni}^{(1)} \langle u_{n\beta} | \phi_{ni} \rangle$$

が得られる．式 (7.31) をこの式に代入し，$|u_{n\alpha}\rangle$ についての正規直交性 (7.30) を使えば，この式は

* もちろん，$V_0(r)$ がその点でのクーロン・ポテンシャルならば，そのとき H_0 のエネルギー準位は主量子数 n だけに依存し，$l = 0, 1, \ldots, (n-1)$ に関して縮退している．この場合には，$V(r)$ はそれぞれの無摂動水素原子準位 $E_n^{(0)}$ を n 個の準位 E_{nl}，$l = 0, \ldots, (n-1)$ に分離し，そのおのおのは $m = l, l-1, \ldots, -l$ に関して $(2l+1)$ 重に縮退し続けることになる．

$$\sum_{\alpha=1}^{s} \langle u_{n\beta}|V|u_{n\alpha}\rangle c_{i\alpha} = E_{ni}^{(1)} c_{i\beta}$$

となる．これはまた

$$\sum_{\alpha=1}^{s} (V_{\beta\alpha} - E_{ni}^{(1)}\delta_{\beta\alpha}) c_{i\alpha} = 0 \qquad (\beta = 1, \ldots, s) \tag{7.42}$$

とも書ける．ここで，前と同様に，$V_{\alpha\beta} \equiv \langle u_{n\alpha}|V|u_{n\beta}\rangle$ である．

式 (7.42) は，s 個の未知数 $c_{i\alpha}$ $(\alpha = 1, \ldots, s)$ に対する 1 組の同次方程式である．それは $E_{ni}^{(1)}$ のある特定の値に対してのみ (すべてが $c_{i\alpha} = 0$ である以外の) 解をもつ．これらの値は式 (7.42) の $s \times s$ の係数行列式がゼロになること，すなわち，

$$\det(V_{\beta\alpha} - E_{ni}^{(1)}\delta_{\beta\alpha}) = 0 \tag{7.43}$$

から決まる．式 (7.43) は $E_{ni}^{(1)}$ の s 次方程式である．それは，必ずしもすべて異なっているとは限らないが，s 個の根をもっている．そして $\lambda E_{n1}^{(1)}, \lambda E_{n2}^{(1)}, \ldots$ は，式 (7.42) の解 $c_{i\alpha}$ を使った式 (7.31) で与えられる状態 $|\phi_{ni}\rangle$ に対する 1 次の準位のずれである．$|u_{n\alpha}\rangle$ が，正しい 0 次の状態であり，すでに $s \times s$ 行列 $V_{\alpha\beta}$ を対角化するようなものになっているときは，式 (7.43) はわれわれの前の結果 (7.36) に帰着する．

★ 7.4 スピン–軌道相互作用

6.1.3 項では原子中のスピン–軌道相互作用の定性的な議論を行った．摂動論によって，その相互作用を定量的に取り扱えるようになる．

スピン–軌道相互作用は，スピンと電子の軌道運動に伴う磁気モーメント間の磁気的な相互作用である．電子のスピン磁気モーメントは，スピン自身と同様に，相対論的な現象であり，正しくは電子に対するディラックの相対論的方程式で記述されるものである．スピン–軌道相互作用をまともに導出するには，中心力ポテンシャル中の電子に対するディラック方程式の非相対論的極限をとらなければならない*．相対論的効果なので，重い原子の場合を除いてこれは非常に小さい．このスピン–軌道相互作用を上記の描像によって見積もることができる．二つの磁気モーメント M_1

* その導出については，Bethe and Jackiw, pp. 376–379 参照．また，pp. 152–153 には，彼らが擬似的導出 (pseudo-derivation) とよぶものも与えている．

と M_2 間の相互作用エネルギーは，それらが距離 R だけ離れているとき，

$$U_{SO} \sim \frac{M_1 M_2}{4\pi\varepsilon_0 c^2 R^3}$$

のオーダーである．原子水素では，どちらの磁気モーメントもボーア磁子$\mu_B = e\hbar/(2m)$ のオーダーであり，R はボーア半径 $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(me^2)$ のオーダーなので，

$$U_{SO} \sim \frac{{\mu_B}^2}{4\pi\varepsilon_0 c^2 {a_0}^3} = \tfrac{1}{2}\alpha^2\ \mathrm{Ry}$$

である．ここで，$\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c) \approx 1/137$ は微細構造定数 (fine-structure constant) であり，$\mathrm{Ry} = \frac{1}{2}e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0) = 13.6\ \mathrm{eV}$ はエネルギーのリュードベリ単位 (Rydberg unit) である．したがって，スピン–軌道相互作用 U_{SO} は 10^{-4} Ry のオーダーになり，それは電子の典型的なエネルギー (電子ボルトのオーダーであるが) に比べると，本当に小さい．多電子原子では，スピン–軌道相互作用はだいたい原子番号 Z の 2 乗に比例することがわかる．

$$U_{SO} \sim Z^2\alpha^2\ \mathrm{Ry}^{\dagger} \tag{7.44}$$

重い原子では，U_{SO} は電子のエネルギーにほぼ匹敵するようになるが，軽い原子や中程度の原子では，スピン–軌道相互作用は小さく，摂動論で取り扱うことができる．

7.4.1 項と 7.4.2 項では，われわれは水素原子の場合のスピン–軌道相互作用と微細構造をしらべる．7.4.3 項ではいくつかの電子をもった，もっと複雑な原子の場合を簡単に考察する．

7.4.1　水素におけるスピン–軌道相互作用

ディラック方程式から，中心力ポテンシャル $V_c(r)$ 中を運動する電子に対してはシュレーディンガー・ハミルトニアン

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(r) \tag{7.45}$$

にスピン–軌道相互作用項

$$V_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V_c(r)}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s} \tag{7.46}$$

が追加されるということが導き出せる．ここで，$\boldsymbol{l}$ と $\boldsymbol{s}$ は軌道とスピンの角運動量演算子を表す．H_0 の固有値 E_{nl} は $2(2l+1)$ 重に縮退している．それに対応する固

† Landau and Lifschitz, p.266 参照.

有関数は，同時に l_z と s_z の固有関数でもあるが，V_{SO} は対角化しない．一方，もし全角運動量演算子

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{s}$$

を導入するならば，スピン–軌道相互作用を

$$V_{\mathrm{SO}} = \frac{1}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{c}}(r)}{\mathrm{d}r}(\boldsymbol{j}^2 - \boldsymbol{l}^2 - \boldsymbol{s}^2) \tag{7.47}$$

の形に書くことができる．この表式から，V_{SO} を対角化する正しい 0 次の波動関数は，角運動量状態 $|nlsjm\rangle$ であることが簡単にわかる．これは角運動量量子数 $j\,(= l \pm \frac{1}{2},\ s = \frac{1}{2}$ に注意せよ) と $m\ (= j, j-1, \ldots, -j)$ をもった $\boldsymbol{j}^2$ と j_z の固有状態である．スピン–軌道相互作用によって生じる準位のずれは，われわれの基本的な結果 (7.36) から

$$\begin{aligned} E^{(1)}_{\mathrm{SO}}(nlj) &= \langle nlsjm|V_{\mathrm{SO}}|nlsjm\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \tfrac{3}{4}\right]\left\langle \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{c}}(r)}{\mathrm{d}r}\right\rangle_{nl} \end{aligned} \tag{7.48}$$

と出てくる．ここで，$\langle\cdots\rangle_{nl}$ は (nl) 軌道関数での期待値を表す*．

s 状態 $(l = 0,\ j = s = \frac{1}{2})$ に対しては準位のずれはない．$l \neq 0$ の各準位 E_{nl} は $j = l \pm \frac{1}{2}$ をとる二つの準位に分裂する．これらの準位のおのおのは $(2j+1)$ 重に縮退したままである．つまり，スピン–軌道相互作用が H_0 と同様に回転不変であるために，全磁気量子数 $m\,(= j, j-1, \ldots, -j)$ についての縮退は解けない．

水素については，$V_{\mathrm{c}}(r) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ である†．水素的な (nl) 軌道関数に対しては

$$\left\langle \frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl} = \frac{1}{{a_0}^3 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})}$$

であることがわかるので，式 (7.48) は

$$E^{(1)}_{\mathrm{SO}}(nlj) = \frac{1}{4m^2c^2}\frac{\hbar^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 {a_0}^3 n^3}\frac{[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \qquad (j = l \pm \tfrac{1}{2},\quad l \neq 0)$$

となる．この表式は簡単化できる．角括弧の中は $j = l + \frac{1}{2}$ のときは l に，$j = l - \frac{1}{2}$ のときは $-(l+1)$ になる．水素原子のエネルギー固有値 $E_n = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0 \cdot 2n^2)$

* このことは，$|nlsjm\rangle$ は，空間波動関数 $R_{nl}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ の m_l に関する重ね合せからなるが，そのいずれもが座標のみの関数である，$1/r[\mathrm{d}V_{\mathrm{c}}(r)/\mathrm{d}r]$ が m_l の期待値として m_l によらない値を与えることによる．

† 水素原子の場合は，エネルギー準位は主量子数 n だけに依存し，$l = 0, 1, \ldots, n-1$ に関しては縮退している．状態 $|nlsjm\rangle$ はまた，式 (7.47) から出てくるように，l の異なった値に関して V_{SO} を対角化し，それゆえ，摂動論の出発点として正しい状態である．

と微細構造定数 $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) = \hbar/(mca_0)$ を使って，最終的に

$$E_{\rm SO}^{(1)}(nlj) = \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}}\right) \qquad (j = l \pm \tfrac{1}{2}, \quad l \neq 0) \tag{7.49a}$$

が得られる．

7.4.2　水素における微細構造

スピン–軌道準位のずれ (7.49a) だけが水素原子の準位に対する相対論的補正ではない．電子の質量の速度に対する相対論的な依存性は，α^2 のオーダーで，エネルギー準位の補正に導く．

$$E_{\rm mass}^{(1)}(nl) = -\frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left(\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right) \tag{7.49b}$$

で与えられる (問題 7.4 参照).

微細構造，すなわち α^2 のオーダーでの，水素原子のエネルギー準位 E_n の相対論的補正は二つの補正 (7.49a) と (7.49b) を加えることによって得られる．

$$\begin{aligned}\Delta E_{\rm FS}(nj) &= E_{\rm SO}^{(1)}(nlj) + E_{\rm mass}^{(1)}(nl)\\ &= \frac{|E_n|}{n}\alpha^2\left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j+\frac{1}{2}}\right)\end{aligned} \tag{7.50}$$

式 (7.50) は l と j のすべての値に対して正しい* ．微細構造のずれ (7.50) は n と j だけにより，l にはよらない．すなわち，与えられた n と j と $l = j \pm \frac{1}{2}$ の値をもつ状態は縮退している．さらに，この結果は，摂動論によってα^2 のオーダーまでの近似で導かれたものにすぎないが，α^2 のすべてのオーダーに対しても成り立つ．それは水素原子に対するディラック方程式の正確な結果である．したがって，式 (7.45) のシュレーディンガー・ハミルトニアン H_0 の $n=2$ の準位は，エネルギー $E_2 = -\mathrm{Ry}/4$ をもち 2s と 2p の縮退した状態に対応しているが，二つの準位に分裂することになる．一つの準位は，$2\mathrm{p}_{3/2}$ 状態に相当し，他の準位は縮退した $2\mathrm{s}_{1/2}$ と $2\mathrm{p}_{1/2}$ 状態に相当する．図 7.1 は $n=2$ と $n=3$ に対する水素原子のエネルギー準位の微細構造を定性的に表したものである．

---

* 式 (7.49a) は $l \neq 0$ に対してのみ成り立つ．[$l = 0$ に対しては，スピン–軌道相互作用は消えて，$E_{\rm SO}^{(1)}(n, l=0, j=\frac{1}{2}) = 0$ となる．] このことは式 (7.50) は s 状態以外の状態に対してのみ成り立つことを示唆している．しかしながら，s 状態に対しては，ディラック方程式の非相対論的極限は追加項を含み，その結果として微細構造の式 (7.50) は $l = 0$ を含むすべての l に対して正しいのである．(Davydov, section 66 and 70 参照．)

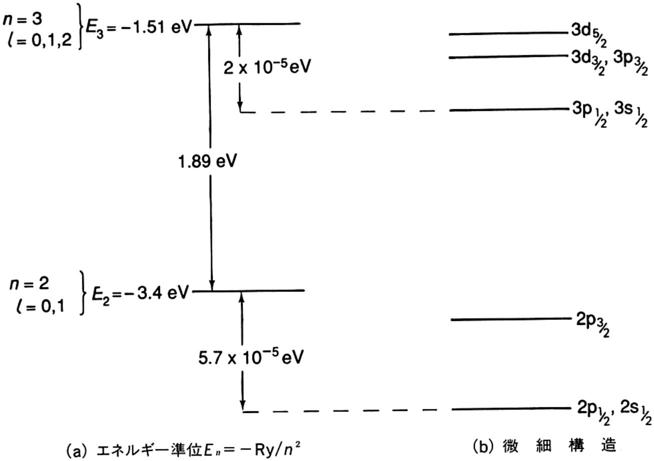


図 7.1　$n=2$ と $n=3$ に対する水素原子のエネルギー準位 (縮尺は均一ではない). ラム・シフトは示されていない.

水素原子のエネルギー準位に関してここで述べた結果と実験との間の，小さいけれども無視できない不一致が，1947 年に Lamb と Retherford によって発見された. マイクロ波の技術を使って，彼らは水素の $2s_{1/2}$ 状態と $2p_{1/2}$ 状態は正確には縮退してなくて，$2s_{1/2}$ 準位が $2p_{1/2}$ 準位より約 1000MHz(メガヘルツ) [すなわち約 4×10^{-6}eV(電子ボルト)] だけ上に存在するということを示した. 束縛状態のエネルギー準位のこのずれとそこからくる準位の分離は**ラム・シフト** (Lamb shift) として知られている. 歴史的には理論と実験の間のこの不一致は，現代の量子電磁気学の発展に対する主要な動機づけを与えた. そこでは電子の運動とともに電磁場も量子化される. 量子電磁気学において理論と実験との一致が回復し，それは量子電磁気学の検証としてきわめて重要なので，ラム・シフトの計算は著しく改良された. 現在の最も完全な計算と最も新しい実験データは，$2s_{1/2}$–$2p_{1/2}$ のエネルギー差を 10^5 分の 2 以上の精度で決定され，相互に一致している. 実験と理論の精度も，また両者の一致の精度も実にすばらしいとしかいいようがない. ラム・シフトの測定と計算は，水素の他の準位についても，また重陽子や He^+ イオンについてもなされて

いるが，そのすべての場合に，理論と実験は非常によく一致している．

7.4.3 多電子原子の微細構造

6.1.3 項で，われわれは多電子原子の微細構造 を定性的に議論した．定量的な分析は難しいので，ここでは一般的な注意をいくらか述べ，役に立つもっともらしい結果をいくつか引用するにとどめよう．

さて，スピン–軌道相互作用は，水素の場合の式 (7.46) の自然な一般化，すなわち，

$$V_{\mathrm{SO}} = \frac{1}{2m^2c^2}\sum_{i=1}^{Z}\frac{1}{r_i}\frac{\mathrm{d}V_i(r_i)}{\mathrm{d}r_i}\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i \tag{7.51}$$

で与えられる．ここで，$V_i(r_i)$ は i 番目の軌道関数にいる電子が他の電子や原子核から受ける影響を表すポテンシャルである．このスピン–軌道項 (7.51) が原子のハミルトニアン (4.23)

$$H_0(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{Z}\nabla_i^2+\sum_{i=1}^{Z}\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+\sum_{\substack{i,j\\ i<j}}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \tag{7.52}$$

につけ加えられなければならない．

ハミルトニアン (7.52) に対しては，軌道とスピンの角運動量量子数 L と S はよい量子数である．それゆえ，われわれは H_0 のエネルギー準位を $E_0(\lambda LS)$ と書くことができる．ここで λ はその準位を特徴づけるのに必要な他のパラメターである*．[たとえば，λ は $(n_1l_1)(n_2l_2)\ldots(n_Zl_Z)$ の原子配置のことだったりする．] 準位 $E_0(\lambda LS)$ は $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退しており，これらは磁気量子数 $M_L = L, L-1,\ldots,-L$ および $M_S = S, S-1,\ldots,-S$ の値の範囲に対応している．これらの各状態は $|\lambda LSM_LM_S\rangle$ と書かれる．

もしスピン–軌道相互作用が静電相互作用に比べて小さい，すなわち，異なった多重項間の準位間隔に比べて小さいならば，その相互作用は H_0 の摂動として取り扱うことができる．軽い原子や中間的な大きさの原子では，通常その通りであり，ここではそういう状況だけを考えよう．摂動論を適用するために，縮退した 0 次の波動関数 $|\lambda LSM_LM_S\rangle$ の正しい線形結合が必要である．水素では，これらの正しい線形結合が $\boldsymbol{j}^2$ と j_z の固有関数 $|nlsjm\rangle$ であることがわかっている．今の場合は，正しい 0 次の波動関数は同様に $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の固有関数 $|\lambda LSJM\rangle$ であることを示すこ

* ここでの λ の使用は 7.1 節と 7.3 節で使われた摂動論の展開パラメターと混同してはいけない．

とができる．ここで $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ で，J と M は $\boldsymbol{J}^2$ と J_z に関連した量子数である．スピン–軌道相互作用 (7.51) は準位 $E_0(\lambda LS)$ のずれと分裂を引き起こすが，それは

$$\Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ)=\langle\lambda LSJM|V_{\mathrm{SO}}|\lambda LSJM\rangle \tag{7.53a}$$

で与えられる．ここで，

$$M=J,J-1,\ldots,-J,\qquad J=L+S,L+S-1,\ldots,|L-S| \tag{7.53b}$$

である．

式 (7.53a) のきちんとした計算は，かなり複雑であり，ここでは結果

$$\Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ)=A(\lambda LS)\langle\lambda LSJM|\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}|\lambda LSJM\rangle \tag{7.54}$$

を引用するだけにしよう*．ここで，M と J は式 (7.53b) の値をとる．ここで $A(\lambda LS)$ は与えられた多重項に対する定数であり，J と M によらない．それは，状態 $|\lambda LSJM\rangle$ の中での角運動量の結合を考慮するものの，本質的に，個々の電子のスピン–軌道相互作用の適当に重みを付けた平均である．水素の場合と同様に先に進もう．

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\tfrac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2-\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{S}^2) \tag{7.55}$$

を使うと，式 (7.54) はただちに無摂動準位 $E_0(\lambda LS)$ の微細構造，

$$\Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ)=\tfrac{1}{2}A(\lambda LS)[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)] \tag{7.56}$$

を与える．ここで，M と J は (7.53b) の値をとる．

式 (7.56) は準位 $E_0(\lambda LS)$ の微細構造多重項への分裂を与える．$S\le L$ では，その多重項は $J=L+S,L+S-1,\ldots,L-S$ の $2S+1$ 個の準位からなり，もし $L\le S$ なら $J=S+L,S+L-1,\ldots,S-L$ の $2L+1$ 個の準位からなる．各準位はそれぞれ $(2J+1)$ 重に縮退している．すなわち，V_{SO} が H_0 と同様に回転不変のために，準位のずれ (7.56) は $M=J,J-1,\ldots,-J$ に対しては同じ値をとる．

準位のずれ (7.56) の，つまりは A の定量的な計算には，原子の波動関数の知識が必要となるので，困難である．しかし，たとえ計算から A の知識が得られなくても，式 (7.56) は分光学的データを解釈するのには非常に役に立つ．この式は LS 結合がよい近似であるときにのみ成り立つ．したがって，6.1.3 項で外殻配置 $(n\mathrm{p})^2$ をもった元素に対してやったように，これは LS 結合に対する検証として使うことができ

---

* この式の導出については，Bethe and Jackiw, pp. 152–168 参照．

る．6.1.3 項の式 (6.4) で定義される比 r の LS 結合の極限として引用した $r=2$ という値は，式 (7.56) から出てくる．

式 (7.56) から，同一の多重項の隣接する準位の間隔に対して

$$\Delta_J = \Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ) - \Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ-1) = A(\lambda LS)J \tag{7.57}$$

が得られる．この $\Delta_J \propto J$ という結果が**ランデの間隔則** (Landé's interval rule) なのである．式 (7.57) から，$\Delta_J/\Delta_{J-1} = J/(J-1)$ が得られ，これを使うと微細構造の分裂の実験値から J を決めることができる．そこで式 (7.57) を使って，A の値を決めることができる．

★ 7.5　ゼーマン効果

次に，一様な磁場 $\boldsymbol{B}$ をかけたとき，原子のエネルギー準位を考えよう．今度は空間の中に特別な方向 ($\boldsymbol{B}$ の方向) が存在し，系は $\boldsymbol{B}$ 方向のまわりの回転のもとでは不変だが，他の軸のまわりではそうではない．その結果，原子の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ の $\boldsymbol{B}$ 方向の成分は保存するが $\boldsymbol{J}^2$ は保存しない．したがって，磁気量子数 M についてのエネルギー準位の $(2J+1)$ 重の縮退が解けると予想される．

この系のハミルトニアンは，今度は

$$H = H_0 + V_{\mathrm{SO}} + V_{\mathrm{mag}} \tag{7.58}$$

となり，ここで H_0 と V_{SO} は式 (7.52) と (7.51) で与えられ，V_{mag} は原子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ とかけた磁場 $\boldsymbol{B}$ との相互作用エネルギーで，

$$V_{\mathrm{mag}} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B} \tag{7.59}$$

である．$\boldsymbol{\mu}$ は

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^{Z}(\boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{orb}} + \boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{sp}}) \tag{7.60}$$

で与えられる．ここで，

$$\boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{orb}} = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{l}_i, \qquad \boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{sp}} = -\frac{e}{m}\boldsymbol{s}_i \tag{7.61}$$

は i 番目の電子についての軌道とスピンの磁気モーメント演算子であり，$\boldsymbol{l}_i$ と $\boldsymbol{s}_i$ はそれに相当する角運動量演算子である．角運動量 $\boldsymbol{l}_i$ をもってある軌道の中を運動している電子の軌道磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{orb}}$ は，古典的には簡単に導かれる．量子力

学では，それはシュレーディンガー方程式の電磁場中を運動する粒子に対する一般化を考えることによって得られる*．スピン磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_i^{\mathrm{sp}}$ は，古典的に対応しているものがないが，もともとは原子スペクトルを説明するために，経験的に導入されたものである．特に，磁気回転比 (gyromagnetic ratio) (すなわち，角運動量に対する磁気モーメント比) は，軌道磁気モーメントとの類推によって予想される $-e/(2m)$ ではなく，$-e/m$ をとることが必要なのである．スピンに対するこの正確な磁気回転比は，電子に対するディラックの相対論的方程式から「自動的に」出てくる†．

式 (7.59)–(7.61) を組み合わせ，全軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ と全スピン角運動量演算子 $\boldsymbol{S}$ を導入すると，磁気相互作用演算子は

$$V_{\mathrm{mag}} = \frac{e}{2m}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}) \cdot \boldsymbol{B} \tag{7.62}$$

となる．V_{mag} の大きさのオーダーは簡単に見積もることができる．角運動量は $\hbar$ のオーダーであり，ボーア磁子 μ_{B} は

$$\mu_{\mathrm{B}} = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \times 10^{-24}\ \mathrm{J/T} \tag{7.63}$$

である．したがって，V_{mag} は

$$V_{\mathrm{mag}} \sim 10^{-23} B\ \mathrm{J} = 0.6 \times 10^{-4} B\,\mathrm{eV} \tag{7.64}$$

のオーダーになる．ここで，磁場 B はテスラ (tesla) で測られる．$B = 1$ T という非常に強い磁場のもとで，$V_{\mathrm{mag}} \sim 10^{-4}$ eV である．これは前に行った式 (7.44) のスピン–軌道相互作用の見積もり，$V_{\mathrm{SO}} \sim Z^2 \times 10^{-4}$ eV と同程度になる．非常に強い磁場の場合以外は，$V_{\mathrm{mag}} \ll V_{\mathrm{SO}}$ という状況に対応する．通常はそうであり，まずそれを取り扱おう．

7.5.1 弱い磁場の場合: $V_{\mathrm{mag}} \ll V_{\mathrm{SO}}$

この状況では，全体のハミルトニアン (7.58) は $(H_0 + V_{\mathrm{SO}})$ と V_{mag} に分けられ，V_{mag} は摂動論で取り扱われる．無摂動のエネルギー準位と状態は，

$$E(\lambda LSJ) = E_0(\lambda LS) + \Delta E_{\mathrm{FS}}(\lambda LSJ) \tag{7.65a}$$

* たとえば，Sakurai, pp. 307–309 参照．

† 導出に対しては，たとえば，Bethe and Jackiw, pp. 376–378 を参照．量子電磁気学はこの電子の磁気モーメントに対して補正をもたらす．これらは実験で十分に支持されており，理論と実験との一致は 100 万分の 1 以上の精度である！ それはラム・シフトの場合と同じくらい驚くべき成功である．

$$|\lambda LSJM\rangle \qquad (M = J, J-1, \ldots, -J) \tag{7.65b}$$

であり，これは前節で議論されたものである．磁気相互作用 (7.62) は準位 (7.65a) のずれを引き起こし，また

$$\Delta E_{\text{mag}}(\lambda LSJM) = \langle \lambda LSJM | V_{\text{mag}} | \lambda LSJM \rangle \tag{7.66}$$

で与えられる分裂を生じる．$\boldsymbol{B}$ の方向を z 軸にとって，式 (7.62) と式 (7.63) を $J_z = L_z + S_z$ を使って (7.66) に代入すれば，

$$\Delta E_{\text{mag}}(\lambda LSJM) = \frac{\mu_{\text{B}} B}{\hbar}[\hbar M + \langle \lambda LSJM | S_z | \lambda LSJM \rangle] \tag{7.67}$$

が得られる．

S_z の期待値は 7.5.3 項で導かれる．ここでは，結果を引用するだけにしておく．

$$\langle JM | S_z | JM \rangle = \hbar M \frac{\langle JM | \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{J} | JM \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} \tag{7.68}$$

ここで $|JM\rangle$ は $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の任意の固有状態である．固有状態 $|\lambda LSJM\rangle$ に対しては，

$$\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{J} = \tfrac{1}{2}(\boldsymbol{J}^2 + \boldsymbol{S}^2 - \boldsymbol{L}^2)$$

を使うと，式 (7.68) は

$$\langle \lambda LSJM | S_z | \lambda LSJM \rangle = \hbar M \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{7.69}$$

を与え，式 (7.67) は

$$\Delta E_{\text{mag}}(\lambda LSJM) = M \mu_{\text{B}} g B \tag{7.70a}$$

となる．ここでランデの g 因子 (Landé g factor) は

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{7.70b}$$

で定義される．

式 (7.70) がわれわれの得たかった最終結果である．すなわち，磁場は準位 $E(\lambda LSJ)$ を $(2J+1)$ 個の等間隔の準位へと分裂させ，その隣接する間隔は

$$\delta = \mu_{\text{B}} g B \tag{7.71}$$

で与えられる．既知の磁場 B に対して原子スペクトルから δ を決定すれば，ランデの因子がわかり，そこから，関係する状態の角運動量量子数についての情報が得られる．1 重項 $(S = 0, J = L)$ に対しては，磁気モーメントは電子の軌道運動だけから生じ，$g = 1$ となる．S 状態 $(L = 0, J = S)$ に対しては，磁気モーメントはスピンだけから生じ，$g = 2$ となる．歴史的な理由によって，そしてこれは誤解をま

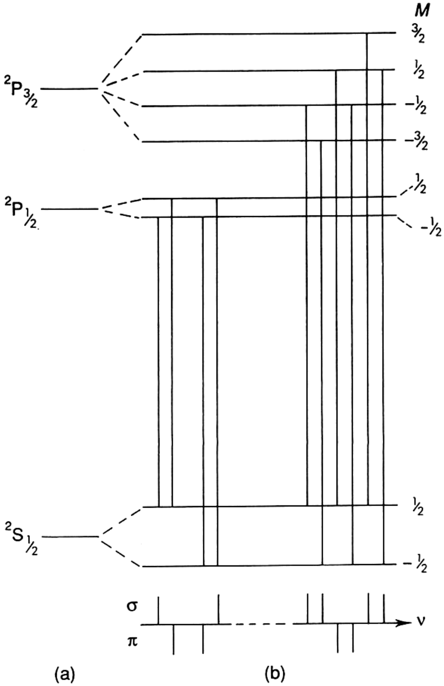


図 7.2　ナトリウムの ^{2}S 準位と ^{2}P 準位に対するゼーマン効果．(a) 磁場がない場合の準位．(b) 弱い磁場中での準位のゼーマン分裂，電気双極子遷移および線スペクトル．

ねきがちだが，$S=0$ で $g=1$ の場合は**正常ゼーマン効果** (normal Zeeman effect) として知られており，$g \neq 1$ の一般の場合は**異常ゼーマン効果** (anomalous Zeeman effect) として知られている．スピンのことなど考えつきもしなかった頃にはそれは異常なものに見えたのである．

図 7.2 は，ナトリウムのゼーマン効果を基底状態 $^2S_{1/2}$ と第一励起状態 ^{2}P について示している．後者はスピン–軌道相互作用によって，$^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ の二つの準位に分裂している．図 (a) は磁場のない場合の準位を示しており，図 (b) は磁場中

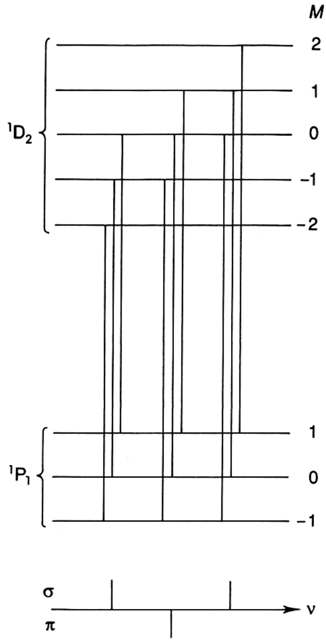


図 7.3　$^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ 遷移に対する正常ゼーマン効果

でのゼーマン分裂を示している．縦線は電気双極子選択則 (6.24) で許される原子遷移を表している．選択則 (6.24c) がここでは働いている．6.2.2 項で議論したように，$\Delta M = 0$ の遷移は磁場 $\boldsymbol{B}$に平行に偏極した光子に相当し，$\Delta M = \pm 1$ の遷移は $\boldsymbol{B}$ に垂直な面内で偏極した光子に相当する．$\Delta M = 0$ と $\Delta M = \pm 1$ のスペクトル線はそれぞれ π 成分, σ 成分とよばれる．こうして出てきた線スペクトルは図 (b) の下に示されている．

図 7.3 は同様に，$^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$ 遷移に対する正常ゼーマン効果を示している．[たとえば，ヘリウム中の $(1s)(3d)^1D_2 \rightarrow (1s)(2p)^1P_1$ 遷移だと思うとよい．] 両方の準位は同じ準位間隔 $\delta = \mu_B B$ をもち，したがって，ただ三つのスペクトル線だけが観測される．

読者は，上の分析が原子の状態に対して LS 結合を仮定しているということを思

い出してほしい．LS 結合がよい近似ではない重い原子に対しては，実験で求めた g の値は LS 結合の値からは大きく異なっているが，jj 結合を仮定して計算した値とはよく一致している．

7.5.2 強い磁場の場合: $V_{\rm mag} \gg V_{\rm SO}$

ゼーマン効果の強い磁場の極限はまた**パッシェン–バック効果** (Paschen–Back effect) としても知られている．まずはじめに，ハミルトニアン (7.58) においてスピン–軌道相互作用 $V_{\rm SO}$ を無視する．無摂動準位は，ハミルトニアン H_0 の $(2L+1)(2S+1)$ 重に縮退したエネルギー $E_0(\lambda LS)$ であり，その固有状態は $|\lambda LSM_LM_S\rangle$, $M_L = L,\ldots,-L$, $M_S = S,\ldots,-S$ である．式 (7.62) の磁気相互作用 $V_{\rm mag}$ はエネルギー準位 $E_0(\lambda LS)$ のずれと分裂をもたらし，それは

$$\begin{aligned}\Delta E_{\rm mag}(\lambda LSM_LM_S) &= \langle\lambda LSM_LM_S|V_{\rm mag}|\lambda LSM_LM_S\rangle \\ &= \mu_{\rm B}B(M_L+2M_S)\end{aligned} \tag{7.72}$$

で与えられる．[ここで再び $\boldsymbol{B}=(0,0,B)$ にとった．] 電気双極子遷移則 $\Delta M_S = 0$, $\Delta M_L = 0, \pm 1$ [式 (6.24) 参照] があるため，始状態と終状態のどちらにおいても強い磁場の極限が正しければ，常に $\mu_{\rm B}B$ の等間隔をもった三つのスペクトル線が導びかれる．この状況は図 7.4a に例示されているが，その例はナトリウムの $^2{\rm P} \to {}^2{\rm S}$ 遷移のさいのスペクトル線である．

観測されるスペクトルは，ここでは無視したスピン–軌道相互作用 $V_{\rm SO}$ のために，図 7.4a で示されたものよりもっと複雑である．$V_{\rm SO}$ は

$$\Delta E_{\rm SO}(\lambda LSM_LM_S) = \langle\lambda LSM_LM_S|V_{\rm SO}|\lambda LSM_LM_S\rangle$$

で与えられる準位のずれを引き起こす．この期待値は

$$\Delta E_{\rm SO}(\lambda LSM_LM_S) = A(\lambda LS)\hbar^2 M_LM_S$$

の形に帰着される．ここでは，この表式の導出は与えないでおこう．この式を考慮して得られる準位のスキーム (level schemes) と線スペクトルは実験と一致する．ナトリウムの ^{2}S と ^{2}P のずれ $\Delta E_{\rm SO}$ の効果は図 7.4b に示されている．ずれ $\Delta E_{\rm SO}$ は M_LM_S に比例している．$M_L = 0$ の四つの準位はずれない．残りのすべての準位は上下に同じ量 (それらのすべてに対して $M_LM_S = \pm\frac{1}{2}$) だけずれる．^{2}P の中央の準位は 2 重縮退したままである．スペクトルに対するずれの効果は図の下段に示

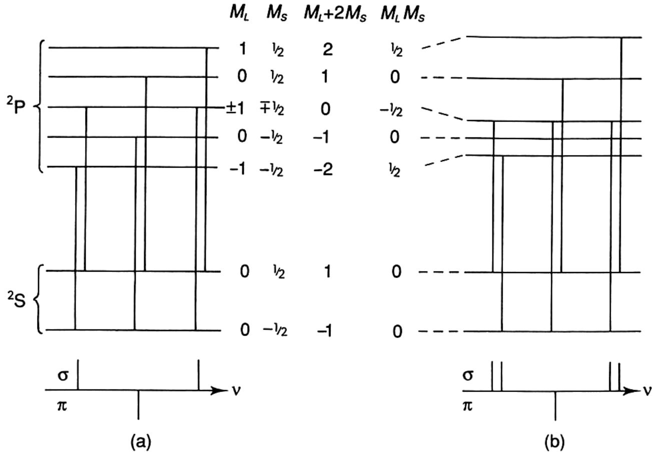


図 7.4　ナトリウムの ^{2}P → 2S 遷移に対するゼーマン効果の強い磁場極限. (a) スピン–軌道相互作用を無視したもの, (b) スピン–軌道相互作用を含めたもの.

してある. $M_L = 0$ の二つの状態をつないでいる線 ($\Delta M = 0$: π 成分) は, ずれないで縮退したままである. 残りの二つの線 (それに対しては $\Delta M = \pm 1$: σ 成分) はそれぞれ等間隔の二つの線に分裂する.

7.5.3　式 (7.68), $\langle JM|S_z|JM\rangle$ の導出

出発点として演算子恒等式

$$[\boldsymbol{J}^2, [\boldsymbol{J}^2, \boldsymbol{A}]] = 2\hbar^2(\boldsymbol{J}^2\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}\boldsymbol{J}^2) - 4\hbar^2(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{J})\boldsymbol{J} \tag{7.73}$$

をとろう. これは交換関係

$$[J_x, A_x] = 0, \quad [J_x, A_y] = \mathrm{i}\hbar A_z, \quad [J_x, A_z] = -\mathrm{i}\hbar A_y, \text{ etc.} \tag{7.74}$$

を満たす任意のベクトル演算子 $\boldsymbol{A} = (A_x, A_y, A_z)$ に対して成り立つことが示せる. ここで etc. は x, y, z の巡回置換を表す*. 特に, $\boldsymbol{A}$ としてスピン演算子 $\boldsymbol{S}$ をとれ

* この恒等式の導出は難しくはないが, 骨が折れる. たとえば, Slater, volume II, pp. 369–371 参照.

ばこの交換関係は満足される．それゆえ，式 (7.73) は $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{S}$ に対して成り立つ．

もし $|JM\rangle$ が固有値 $\hbar^2 J(J+1)$ と $\hbar M$ をもった $\boldsymbol{J}^2$ と J_z の固有状態であり，X が任意の演算子であるなら，そのとき

$$\langle JM|[\boldsymbol{J}^2, X]|JM\rangle = \langle JM|\boldsymbol{J}^2 X - X\boldsymbol{J}^2|JM\rangle = 0 \tag{7.75}$$

となる．$X = [\boldsymbol{J}^2, S_z]$ とすると，式 (7.75) は

$$\langle JM|[\boldsymbol{J}^2, [\boldsymbol{J}^2, S_z]]|JM\rangle = 0$$

となる．恒等式 (7.73) を使って，この表式を計算すると

$$\begin{aligned} 0 &= 2\hbar^2\langle JM|\boldsymbol{J}^2 S_z + S_z\boldsymbol{J}^2|JM\rangle - 4\hbar^2\langle JM|(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J})J_z|JM\rangle \\ &= 4\hbar^4 J(J+1)\langle JM|S_z|JM\rangle - 4\hbar^3 M\langle JM|\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{J}|JM\rangle \end{aligned}$$

が得られる．ここから式 (7.68) はすぐに出てくる．

問　　題

7.1 陽子を，ボーア半径 a_0 よりずっと小さい半径 R の，電荷の一様に分布した球と考える．陽子の大きさが有限であることによる水素原子の基底状態のエネルギーのずれを導け．$R \approx 10^{-15}$ m とするとき，このずれの大きさの程度を見積もれ．

7.2 質量 m，電荷 e の粒子の調和振動子ポテンシャル

$$V(x) = \tfrac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

の中での 1 次元運動を考えよ．空間的にも時間的にも一定の弱い電場が x 方向にかけられている．E の 1 次のオーダーでは振動子のエネルギー準位はずれないことを示し，その準位のずれを E の 2 次の近似で計算せよ．

2 次の近似の結果は実際には正確であることを示せ．

[役に立つ関係式：エネルギー $E_n^{(0)} = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$，$(n = 0, 1, \ldots)$ をもつ規格化された振動子の固有状態を $|n\rangle$ で表すと，

$$\langle p|x|n\rangle = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}[\delta_{p,n-1}\sqrt{n} + \delta_{p,n+1}\sqrt{n+1}] \qquad (n, p = 0, 1, \ldots) \tag{7.76}$$

である．この関係は振動子の波動関数の性質からでてくる．2.7 節，特に式 (2.160) 参照．]

7.3 1 個の粒子が中心力ポテンシャル $V_0(r)$ の中を運動している．もし小さい中心力ポテンシャル $V(r)$ が $V_0(r)$ につけ加えられるならば，$V(r)$ の 1 次のオーダーでは，エネルギー準位のずれは式 (7.41a)，(7.41b) で与えられることを示せ．

7.4 水素原子のエネルギー準位に対する相対論的質量補正は，ハミルトニアンを

$$H = (\mu^2 c^4 + c^2 \boldsymbol{p}^2)^{1/2} - \mu c^2 + V_{\mathrm{c}}(r) \approx H_0 - \frac{1}{2\mu c^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right)^2$$

の形に書き，摂動論を用いることで見いだされる．ここで，$V_{\mathrm{c}}(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$，$H_0 = \boldsymbol{p}^2/(2\mu) + V_{\mathrm{c}}(r)$ であり，μ は電子の静止質量である．また，

$$V = \frac{-1}{2\mu c^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right)^2 = \frac{-1}{2\mu c^2}(H_0 - V_{\mathrm{c}})^2$$

を摂動として取り扱う．V の 1 次のオーダーで，水素的な状態 $|nlm\rangle$(ここで，n, l, m は慣例的な量子数である) のエネルギー E_n は

$$E^{(1)}_{\mathrm{mass}}(nl) = -\frac{|E_n|}{n}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}\right)^2\left(\frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n}\right) \tag{7.77}$$

だけずれることを示せ．

(役に立つ期待値：$\langle nlm|nlm\rangle = 1$ を使うと，

$$\langle nlm|\frac{1}{r}|nlm\rangle = \frac{1}{n^2 a_0}, \qquad \langle nlm|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle = \frac{2}{(2l+1)n^3 {a_0}^2} \tag{7.78}$$

となる．ここで，a_0 はボーア半径である．)

7.5 ナトリウムの D_1 と D_2 のスペクトル線 は，それぞれ，$(3p)^2P_{1/2} \to (3s)^2S_{1/2}$ と $(3p)^2P_{3/2} \to (3s)^2S_{1/2}$ の遷移によるものである．弱い磁場 B の中では，これらの線は，それぞれ 4 本と 6 本の線に分裂する．ν_1 と ν_2 を D_1 線と D_2 線の振動数であるとして，これらの線の振動数を計算せよ．

7.6 原子遷移 $^3P_2 \to {}^3S_1$ による振動数 ν のスペクトル線の，弱い磁場 B による分裂を考えよ．すなわち，図 7.2 に似たダイアグラムをこの場合に対してつくり，出てくるスペクトル線の振動数を計算せよ．

7.7 水銀の 1850 Å のスペクトル線はある励起状態から $^1S_0$ 基底状態への遷移から生じる．この線は 0.2T の磁場によって隣接する線の間が 0.0032 Å の間隔をもった三つの成分に分裂する．この励起状態についてどんなことがわかるか？

7.8 LS 結合で記述されるある原子が ^4P 状態にある．スピン–軌道相互作用の結果としてこのエネルギー準位はどの程度ずれて，また分離するか計算せよ．スピン–軌道相互作用はポテンシャル

$$V_{\mathrm{SO}} = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$$

で表されると仮定する．ここで A は正の定数である．

弱い磁場 B (つまり，$\mu_{\mathrm{B}}B \ll A\hbar^2$) はこの準位スキームにどのような効果をもたらすか？ 生じる準位のダイアグラムを描け．

もし，^4P 状態にあるその原子が強い磁場 (すなわち，$\mu_{\mathrm{B}}B \gg A\hbar^2$) 中に置かれ，第 1 近似としてスピン–軌道相互作用が無視されるなら，準位スキームはどうなるか？ この準位のスキームは，もし第 2 近似としてスピン–軌道相互作用が考慮されるなら，どのように変わるか？ 強い磁場の極限での ^4P 多重項に対する図 7.4a，b の ^2P 多重項に対する準位のスキームと似た，エネルギー準位のダイアグラムを第 1 および第 2 近似で描け．

8

変　分　法

定常状態の問題の中には，厳密に解くことができないうえ，摂動論では満足できないようなものがたくさんある．1 次の近似では十分に正確ではなく，高次の近似には膨大な計算が必要になるとき，摂動論では満足できない．7.2 節で議論したヘリウム原子は，この状況を表すよい例である．この章で，われわれは変分法 [それはまた**レーリー–リッツの方法** (Rayleigh–Ritz method) として知られている] を考えよう．この方法はより簡単な問題の解がわかっていることを前提としないので，応用範囲が広い．この方法は特に系の基底状態のエネルギーを計算するのに適しており，8.1 節ではこの場合にこれを展開し，8.2 節でいくつかの簡単な例に応用する．変分法の励起状態への応用はもっとに難しいが，それについては 8.3 節で考えよう．

8.1　基　底　状　態

ハミルトニアン H で記述される系を考えよう．この H は正規直交固有状態 $u_1, u_2, \ldots$ の完全系をもち，対応するエネルギー固有値 $E_1, E_2, \ldots$ は次々と増加する順序

$$E_1 \leq E_2 \cdots \tag{8.1}$$

に並んでいるとする．系の任意の状態 ψ は，これらの固有状態で

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n u_n \tag{8.2}$$

と展開され，この状態 ψ でのエネルギーの期待値は

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2} \tag{8.3}$$

で与えられる．式 (8.1) から，すべての n に対して $E_n \geq E_1$ である．式 (8.3) から

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_1 \tag{8.4}$$

が出てくる．式 (8.4) がわれわれが基本とする結果である．この式は，任意の規格化された状態 ψ に対する H の期待値は基底状態エネルギー E_1 の一つの上限になっているということ，すなわち，不等式 (8.4) の左辺は E_1 に等しいかあるいはそれより大きいこと，そして最小値 E_1 が実現されるのは ψ が H の固有値 E_1 に属する固有関数であるときのみであることを意味している．

式 (8.4) は基底状態エネルギーの近似計算のさいに基礎をなす．われわれはいくつかのパラメター $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s$ に依存する試行波動関数 (trial wave function)

$$\psi_{\mathrm{T}} = \psi_{\mathrm{T}}(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s) \tag{8.5}$$

を選び，

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s) = \frac{\langle\psi_{\mathrm{T}}|H|\psi_{\mathrm{T}}\rangle}{\langle\psi_{\mathrm{T}}|\psi_{\mathrm{T}}\rangle} \tag{8.6}$$

を計算する．そして，変分パラメター $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s$ に関して $E(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s)$ を最小にするために

$$\frac{\partial E(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s)}{\partial \alpha_i} = 0 \qquad (i = 1, \ldots, s)$$

を解く．得られた $E(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_s)$ の最小値は，式 (8.5) の形の試行関数に対する基底状態エネルギーの最良の見積もりを表している．その値は基底状態エネルギーの一つの上限を与えている．すなわち，式 (8.4) は最小原理である．二つの異なった試行関数から得られた二つの値のうち，低い方の値が常に良い値である．

変分法が成功するかどうかは，状態の正しい定性的様相を組み入れた試行関数を選ぶかどうかにかかっている．大型計算機の出現において，きわめて複雑な，それゆえ非常に適応性の高い試行関数を使うことが可能になり，非常に精度の良い結果が得られるようになった．変分法はエネルギーを最適にする．一方，試行関数は真の波動関数に対する良い近似とは必ずしもいえず，エネルギー以外の他の量の計算に使われるときはあまり良くない結果を与えることがある．

8.2 簡　単　な　例

8.2.1 水素原子の基底状態

はじめに，水素原子の基底状態を例として取り上げる．これは実際的とはいえない例だが (何といっても，われわれはその正確な解を知っている)，試行関数をどのように選び，このような問題をどう処理するべきかを簡単な例によって示してくれる．

2.5 節の一般的な考察から，われわれは，s 状態では遠心力による斥力ポテンシャルがないので，水素原子の基底状態は s 状態のはずだということを知っている．$l=0$ に対しては，波動関数は動径座標だけに依存し，つまり $\psi=\psi(r)$ であり，また $\psi(0)\neq 0$ である [式 (2.84) 参照]．遠く離れた所では，束縛状態の波動関数はゼロにならなければならない．これらの要求をともに満足する簡単な試行関数は

$$\psi_{\mathrm{T}} = C\mathrm{e}^{-\alpha r} \tag{8.7}$$

である．ここで，α が変分パラメターである．規格化定数 C は

$$\langle\psi_{\mathrm{T}}|\psi_{\mathrm{T}}\rangle = C^2\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}4\pi r^2\mathrm{d}r = 1 \tag{8.8}$$

から得られる．ここから

$$C = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \tag{8.10}$$

となる*．

水素原子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{8.11}$$

である．ポテンシャルエネルギーの期待値については，

$$\langle\psi_{\mathrm{T}}|\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}|\psi_{\mathrm{T}}\rangle = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha \tag{8.12}$$

が得られる．簡単な試行関数に対しては，運動エネルギーの期待値を直接計算することも容易にできる．ここではそうするかわりに，しばしばこの計算を簡単化する

* この積分と以下に現れるいくつかの積分の計算は

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r r^n\mathrm{e}^{-ar} = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a>0,\quad n=0,1,2,\ldots) \tag{8.9}$$

から出てくる．

技巧を示したい．それは，任意の関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して当てはまるベクトル恒等式

$$\int \nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int \psi^*\nabla^2\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} + \int \nabla\psi^*\cdot\nabla\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{8.13}$$

を活用する．ここで，積分は全空間にわたる．ガウスの定理を使えば，左辺の積分は無限遠での表面積分に変わる．もし ψ が $r\to\infty$ で十分速く 0 になるなら，この表面積分は消える．この性質は，ψ として指数関数的に減衰する試行関数 (8.7) をとれば，確かに成り立っている．このとき，式 (8.13) は

$$\langle\psi_\mathrm{T}| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2|\psi_\mathrm{T}\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_\mathrm{T}^*\nabla^2\psi_\mathrm{T}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \frac{\hbar^2}{2m}\int |\nabla\psi_\mathrm{T}|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{8.14}$$

を与える．この方程式の右辺の運動エネルギーの表式は $\nabla\psi_\mathrm{T}$ のみを含んでいるが，これは複雑な試行関数に対しては，しばしば $\nabla^2\psi_\mathrm{T}$ より扱いやすい．試行関数 (8.7) に対しては

$$|\nabla\psi_\mathrm{T}|^2 = |\partial\psi_\mathrm{T}/\partial r|^2 = \alpha^2|\psi_\mathrm{T}|^2 \tag{8.15}$$

となり，したがって式 (8.14) は

$$\langle\psi_\mathrm{T}| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2|\psi_\mathrm{T}\rangle = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \tag{8.16}$$

に帰着する．

式 (8.6) に式 (8.8), (8.11), (8.12) および (8.16) を代入して，

$$E(\alpha) = \langle\psi_\mathrm{T}|H|\psi_\mathrm{T}\rangle = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha \tag{8.17}$$

が得られる．$\partial E(\alpha)/\partial\alpha = 0$ から，$E(\alpha)$ は

$$\alpha = \frac{e^2 m}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} = \frac{1}{a_0} \tag{8.18}$$

に対して最小値を取ることがわかる．ここで a_0 はボーア半径である．また基底状態エネルギーの上限として，

$$E(1/a_0) = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \equiv -1\ \mathrm{Ry} = -13.6\ \mathrm{eV}$$

が得られる．これは正確な基底状態エネルギーになっている．このことは，$\alpha = 1/a_0$ ととると，われわれの試行関数 (8.7) が水素原子の正確な (1s) 波動関数になるという事実による．

8.2.2　ヘリウム原子の基底状態

次に，より実際的な例として，変分法をヘリウム原子あるいはヘリウム型イオンの $^1\mathrm{S}$ 基底状態に応用する．最も簡単な試行関数では，各電子を水素的な系の (1s)

軌道関数で記述し，それぞれは他の原子によって遮蔽された，原子核の有効電荷に対するものとして扱う．つまり，

$$\psi_T(r_1, r_2) = \frac{\alpha^3}{\pi {a_0}^3} e^{-\alpha(r_1+r_2)/a_0} \tag{8.19}$$

である．遮蔽がなければ $\alpha =$ 原子番号 Z になる．この試行関数は正しく規格化されており，1 重項のスピン関数との積をつくると，2 個の電子の座標について反対称である．変分パラメター α は

$$E(\alpha) = \langle\psi_T|H|\psi_T\rangle \tag{8.20}$$

を最小にするように決めることになる．ここで，ヘリウム原子またはヘリウム型イオンのハミルトニアン H は式 (7.23) で与えられる．

試行関数 (8.19) を用いると，式 (7.23b) の運動エネルギー項として，(8.16) の結果を適切に修正したものから，

$$\langle\psi_T| -\frac{\hbar^2}{2m}({\nabla_1}^2 + {\nabla_2}^2)|\psi_T\rangle = \frac{\hbar^2\alpha^2}{m{a_0}^2} \tag{8.21a}$$

式 (7.23b) のポテンシャルエネルギー項として，式 (8.12) を適切に修正したものから，

$$\langle\psi_T|\frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)|\psi_T\rangle = -\frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\alpha \tag{8.21b}$$

が得られる．電子–電子相互作用項 (7.23c) は，式 (7.28) から

$$\langle\psi_T|\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}|\psi_T\rangle = \frac{5}{4}\alpha\ \mathrm{Ry} \tag{8.21c}$$

となる．式 (8.21a), (8.21b) をリュードベリ (Ry) $[1\mathrm{Ry} = \frac{1}{2}e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_0) = \hbar^2/(2m{a_0}^2)]$ で表し，式 (8.21a)–(8.21c) を式 (8.20) に代入すると，

$$E(\alpha) = [\alpha^2 - (2Z - \tfrac{5}{8})\alpha]2\ \mathrm{Ry} \tag{8.22}$$

が得られる．

$\partial E(\alpha)/\partial\alpha = 0$ から，

$$\alpha = Z_{\mathrm{eff}} \equiv (Z - \tfrac{5}{16}) \tag{8.23}$$

に対して $E(\alpha)$ の最小値

$$E(\alpha = Z_{\mathrm{eff}} = Z - \tfrac{5}{16}) = -2{Z_{\mathrm{eff}}}^2\ \mathrm{Ry} = -2(Z - \tfrac{5}{16})^2\ \mathrm{Ry} \tag{8.24}$$

が実現するということが出てくる．ヘリウムに対しては $Z = 2$, $Z_{\mathrm{eff}} = \frac{27}{16}$ であり，基底状態エネルギーの上限として 式 (8.24) から

$$E(\alpha = Z_{\mathrm{eff}} = \tfrac{27}{16}) = -2(\tfrac{27}{16})^2\ \mathrm{Ry} = -5.7\ \mathrm{Ry} \tag{8.25}$$

が得られる．この値は2% 以内の精度で実験値の −5.81 Ry と一致している．7.2 節で，われわれは摂動論が −5.5Ry という値を与えるということを知った．[式 (7.29) とそれに続く注意を参照．] 後者の値はちょうど $E(\alpha=2)$ である．すなわち，変分法によって改善された値 (8.25) は，波動関数 (8.19) において $\alpha = Z = 2$ を $\alpha = Z_{\text{eff}} = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$ で置き換えることによって得られる．つまり，実際の原子核の電荷 $Ze = 2e$ は，より小さな有効原子核電荷 $Z_{\text{eff}}e = (Z - \frac{5}{16})e = \frac{27}{16}e$ で置き換えられる．このことにより，それぞれの電子が他の電子によって原子核から部分的に遮蔽されるという事実が考慮されたことになっている．

この変分結果をさらに改善するためには，われわれはより工夫した試行関数を使わなければならない．二つの電子に対して異なった遮蔽パラメターも許すとして，α と β を変分パラメターとしてもった

$$\psi_{\text{T}}(r_1, r_2) = C[\mathrm{e}^{-(\alpha r_1 + \beta r_2)/a_0} + \mathrm{e}^{-(\alpha r_2 + \beta r_1)/a_0}] \tag{8.26}$$

の形の試行関数をとると，上限は −5.75 Ry に改善される．もってはっきりと改善された値を得るためには，電子は互いに反発し合っており，原子核の反対側の位置にきて，原子核によって相手から遮蔽されることを好むという事実を考慮しなければならない．r_1 と r_2 だけに依存する試行関数ではそのような相関を取り入れることはできない．電子間の距離 r_{12} にも依存する試行関数 $\psi_{\text{T}}(r_1, r_2, r_{12})$ を使えば，それが可能になる．そのような試行関数を用いると，計算はもっと面倒になるが，非常にすばらしい結果が得られる．三つの変分パラメターを含んだこのタイプの試行関数は，ヘリウムの基底状態エネルギーの上限として −5.8048 Ry を与える．これは実験値 −5.808 Ry から 1/10%以下の範囲内にある．

変分法の結果 (8.24) は 2 電子イオン H^-, Li^+, Be^{2+} に対しても応用できる．Li^+ と Be^{2+} に対しては，実験との一致は 1%以内とよいが，H^- に対しては，簡単な試行関数 (8.19) は適切ではない．負の水素原子イオン H^- は，束縛エネルギーが小さい 0.76 eV(= 0.056 Ry) にもかかわらず，安定である．式 (8.24) は束縛エネルギーが

$$[-1\ \text{Ry}] - [-2(\tfrac{11}{16})^2\ \text{Ry}] = -0.055\ \text{Ry}$$

以上であるということが予測できない．すなわち，それは束縛状態が存在するかどうかすら，確信をもって予測ができない．(8.26) の形の試行関数は，束縛状態の存在をは予測するが，定量的にもっともらしい結果を得るためには，$\psi_{\text{T}}(r_1, r_2, r_{12})$

の形の試行関数にまで進まなければならない．このときパラメターの数が 3, 6 または 11 個かに応じて H^- の束縛エネルギーの上限は，それぞれ実験値の 10, 6 または 2%以内となる*．

8.3 励 起 状 態

8.1 節で展開した，系の基底状態に対する変分法は，励起状態に対しても使うことができる．E_n と u_n $(n = 1, 2, \ldots)$ をハミルトニアン H の固有値と正規直交固有関数としよう．基底状態が p 重に縮退しており，エネルギーは増加する順に

$$E_1 = E_2 = \cdots = E_p < E_{p+1} \le E_{p+2} \cdots \tag{8.27}$$

と並べられるとしよう．試行関数 ψ_T を，条件

$$\langle u_1|\psi_\mathrm{T}\rangle = \langle u_2|\psi_\mathrm{T}\rangle = \cdots = \langle u_p|\psi_\mathrm{T}\rangle = 0 \tag{8.28}$$

を課して，縮退した基底状態の固有関数 $u_1, u_2, \ldots, u_p$ に直交するように選ぶ．そうすると，ψ_T の固有関数 u_n での展開は

$$\psi_\mathrm{T} = \sum_{n=p+1}^{\infty} c_n u_n \tag{8.29}$$

の形をとる．すなわち，展開は $u_1, u_2, \ldots, u_p$ の項を含まない．式 (8.27) と式 (8.29) から

$$\frac{\langle\psi_\mathrm{T}|H|\psi_\mathrm{T}\rangle}{\langle\psi_\mathrm{T}|\psi_\mathrm{T}\rangle} = \frac{\displaystyle\sum_{n=p+1}^{\infty} |c_n|^2 E_n}{\displaystyle\sum_{n=p+1}^{\infty} |c_n|^2} \ge E_{p+1} \tag{8.30}$$

が得られる．

式 (8.30) は第 1 励起エネルギー準位 E_{p+1} に対する最小原理である．それは，基底状態に対する最小原理とは，試行関数 ψ_T が基底状態エネルギー E_1 に属する H のすべての固有関数に直交しなければならないという点で異なっている．すなわち，ψ_T は補助条件 (8.28) を満足しなければならない．この条件のもとで，変分法は前と同様に適用できる．つまり，補助条件 (8.28) を満たす試行関数 ψ_T ついて，

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n) = \frac{\langle\psi_\mathrm{T}|H|\psi_\mathrm{T}\rangle}{\langle\psi_\mathrm{T}|\psi_\mathrm{T}\rangle} \tag{8.31}$$

* これらの結果のもっと詳しい議論については，Moiseiwitsch, pp. 172–181 参照．

の $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ に関して，最小値が第 1 励起エネルギー準位 E_{p+1} の上限である．この手続きをもっと高い励起状態へどう拡張すればよいかは読者には明らかであろう．

試行関数に補助条件を課さなければならないということは，励起状態に対する変分法の有効性を強く制限する．通常は試行関数が直交しなければならないエネルギー固有状態の正確な波動関数はわかっていないし，もし近似的な固有関数を使うならば，異なった試行関数から得られた二つの結果のうちで，低い方のものがよりよいということさえ確かではない．こういう困難が生じないのは，求めようとする励起エネルギー準位の対称性がそれより低いすべての準位とは異なっているような場合である．この場合には，正しい対称性をもった試行関数を選べば，それは自動的にすべての低い準位の状態に直交することが保証され，変分法はその対称性をもった最も低い準位のエネルギーに対する上限を与える．

最初の例として，中心力の引力ポテンシャル中を運動する粒子を考えよう．基底状態は s 状態であろう．

$$\psi_{\mathrm{T}}(\boldsymbol{r}) = f_{\mathrm{t}}(r, \alpha, \ldots, \alpha_n) \cos\theta \tag{8.32}$$

の形の関数は p 状態を表し，角運動量量子数が $l \neq 1$ のすべての状態と必ず直交する．式 (8.32) の形の関数を変分法の試行関数として使えば，p 状態の最も低い準位に対する上限が得られる．

第二の例として，ヘリウム原子を考えよう．その基底状態は ^{1}S 状態である．その四つの第 1 励起状態は ^{3}S, ^{1}S, ^{3}P および ^{1}P 状態である (6.1.2 項参照)．これらの励起状態の中で，^{1}S 状態以外のものはすべて基底状態とは異なった対称性をもっている．それらの状態のエネルギーに対する上限は，適当な対称性をもった試行関数を使えば，変分法を直接適用することによって見いだされる．これらの関数によって，その基底状態に対する，またお互いの間の，直交性が保証される．つまり，1 重項と 3 重項の状態は必ず直交しており，軌道角運動量量子数 $L = 0$ と $L = 1$ をもつ状態もそうなっている．このような要求にあった簡単な試行関数は

(a) ^{3}S 状態に対しては

$$\psi_{\mathrm{T}}(r_1, r_2) = C[f(r_1)g(r_2) - f(r_2)g(r_1)] \tag{8.33a}$$

(b) ^{1}P 状態と ^{3}P 状態の対しては

$$\psi_{\mathrm{T}}^{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = C_{\pm}[f(r_1)h(r_2)\cos\theta_2 \pm f(r_2)h(r_1)\cos\theta_1] \tag{8.33b}$$

である．ここで，＋と－の記号は，それぞれ，^{1}P 状態と ^{3}P 状態に対応する．式 (8.33) の関数，$f(r), g(r)$ および $h(r)$ は適当な試行関数である．これらの状態の配位が $(1s)(2s)^3S$ および $(1s)(2p)^{1,3}P$ で書けること，また，水素原子の波動関数 (2.100) を考慮すれば，簡単な選択として

$$f(r) = \mathrm{e}^{-\alpha r/a_0}, \quad g(r) = (1 - \tfrac{1}{2}\beta' r)\mathrm{e}^{-\beta r/2a_0}, \quad h(r) = r\mathrm{e}^{-\gamma r/2a_0} \tag{8.34}$$

をとることができる．ここで，α, β, β' および γ が変分パラメターである．このような簡単な試行関数でも，得られるエネルギーの上限値として実験値をから 1% を上まわらない精度のものが得られる．これらの結果や低い準位と同じ対称性をもつ励起状態に対する上限を得るやり方に関するもっと詳しい議論については，Moiseiwitsch, pp. 182–183 と pp. 166–168 および Bransden and Joachain (1983), pp. 284–286 と pp. 120–122 参照せよ．

問　題

8.1 簡単な試行関数を用いて，1 次元ポテンシャル

$$V(x) = Ax^4 \qquad (-\infty < x < \infty, \quad A > 0)$$

の中を運動する質量 m の粒子の基底状態エネルギーに対する上限を，変分法で求めよ．

8.2 調和振動子のハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

は，基底状態の波動関数

$$\psi_0(x) = 定数 \times \exp(-m\omega x^2/2\hbar)$$

をもつ．簡単な試行関数を使って，第 1 および第 2 励起状態のエネルギーに対する上限を変分法で求めよ．

8.3 質量 m の粒子が，指数関数的ポテンシャル

$$V(r) = -\frac{4\hbar^2}{3ma^2}\mathrm{e}^{-r/a}$$

の基底状態に束縛されている．簡単な試行関数を用いて，その基底状態エネルギーの上限を求めよ．

8.4 E_1 と E_2 は，それぞれ引力ポテンシャル $V_1(\boldsymbol{r})$ と $V_2(\boldsymbol{r})$ の中を運動する質量 m の粒子の基底状態エネルギーである．もし $V_1(\boldsymbol{r}) \leq V_2(\boldsymbol{r})$ なら，直観的に $E_1 \leq E_2$ が予想される．変分法の論法を用いてこの結果を導け．

9

時 間 依 存 性

9.1 導　　入

原子の電気双極子遷移に対する選択則を 4.1 節と 6.2 節で，議論したとき，系の異なった状態間の遷移という考え方を導入した．ここではこのような遷移がどのように起こるか，そしてもっと一般に，系の状態は時間とともにどのように変化するかを学ぶことにする．

時間に依存しないハミルトニアン H_0 で記述される系を考えよう．時刻 $t = 0$ に系はエネルギー E_1 をもつ H_0 の固有状態 $|u_1\rangle$ にあるとする．時間が経つと，その系の状態は

$$|\psi_1(t)\rangle = |u_1\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar} \tag{9.1}$$

になっているであろう．$|\psi_1(t)\rangle$ と $|u_1\rangle$ は位相因子しか異なっていない．すなわち，系の状態は実際には変わっていないのである．

一方，$t = 0$ における系の状態 $|\psi_0\rangle$ が H_0 の定常状態では**ない**としよう．われわれは $|\psi_0\rangle$ を，固有値 $E_1, E_2, \ldots$ に属する H_0 の時間によらない正規直交化されたエネルギー固有状態 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ の完全系で展開することができる．

$$|\psi_0\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \tag{9.2}$$

ここで，

$$c_n = \langle u_n|\psi_0\rangle \tag{9.3}$$

である．このとき，時間が経ったときの系の状態は，1.3 節の式 (1.58) で見たように，

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \tag{9.4}$$

で与えられる．状態 $|\psi(t)\rangle$ は通常 $|\psi_0\rangle$ とは異なっている．たとえば，もし $t=0$ の時刻に系が

$$|a\rangle = |u_1\rangle + |u_2\rangle$$

の状態にあるとすると，$t = \pi\hbar/(E_1 - E_2)$ の時刻では，その系は状態

$$|b\rangle = \exp\left(\frac{\mathrm{i}\pi E_1}{E_2 - E_1}\right)(|u_1\rangle - |u_2\rangle)$$

にある．これは明らかに $|a\rangle$ とは異なっている．実際，$|b\rangle$ は $|a\rangle$ に直交している．これを状態 $|a\rangle$ から状態 $|b\rangle$ への遷移が起こったという．時間に依存しないハミルトニアンで記述される系は，もし，はじめにハミルトニアンの固有状態になければ遷移を受ける，と結論される．

もっと一般に，時間に依存するハミルトニアン $H(t)$ は定常状態をもたず，そのような系の状態 $|\psi(t)\rangle$ は必ず時間とともに変化する．その時間依存性は，時間に依存するシュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \tag{9.5}$$

から出てくる．もしはじめの時刻 $t=t_0$ で系が状態 $|\psi_0\rangle$ にある，つまり，

$$|\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle \tag{9.6}$$

とすると，そうすると，後の時刻 $t \geq t_0$ での系の状態 $|\psi(t)\rangle$ は，式 (9.6) を初期条件とする，時間に依存するシュレーディンガー方程式 (9.5) の解で与えられる．[時間に依存しないハミルトニアンは，もちろん，この特別な場合である．$H(t)$ を H_0 に置き換えれば，式 (9.4) が式 (9.5) の解であり，それは $t=0$ で状態 (9.2) になる．]

さて，

$$H(t) = H_0 + V(t) \tag{9.7}$$

の形の時間に依存するハミルトニアンを考えよう．これは，時間に依存しない部分 H_0 と時間に依存する部分 $V(t)$ とからなる．この形のハミルトニアンをもった系にはしばしばお目にかかる．一つの例は，振動する外部電磁場の中に置かれた原子である．このとき，H_0 は電磁場のないときの原子のハミルトニアンであり，$V(t)$ は原子の電磁場との相互作用である．われわれが，電気双極子遷移に対する選択則を導くときに考えたのは，このような系である．9.5 節で，このような遷移に関する行列要素を得る予定だが，それは以前の分析の基礎になったものである．

時間に依存するハミルトニアンに対して，時間に依存するシュレーディンガー方

程式を解くのは，少しも自明のことではない．時間の任意の瞬間における系の状態 $|\psi(t)\rangle$ は，もちろん，状態の完全系によって，たとえば，H_0 のエネルギー固有状態 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ によって展開できる．式 (9.4) から展開の最も都合のいい形は

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|u_n\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \tag{9.8}$$

であることが察せられる．時間に依存しないハミルトニアン ($V = 0, H = H_0$) に対しては，これは定数係数 c_n をもつ式 (9.4) に帰着する．したがって，式 (9.8) での係数 $c_n(t)$ の時間依存性は，もっぱら，ハミルトニアン (9.7) の V の項から出てくる．

$|\psi(t)\rangle$ が 1 に規格化されていれば，式 (9.8) の係数 $c_n(t)$ は確率振幅になる．$|c_n(t)|^2$ は時刻 t で系が状態 $|u_n\rangle$ にいる確率である．この確率は時間に依存する．すなわち，相互作用 V は異なった状態間の遷移を結果としてもたらし，はじめに状態 $|\psi_0\rangle = |u_i\rangle$ にあった系は，やがて別の状態の中に見いだされるようになる．これは $V = 0$ の場合とは異なっている．式 (9.4) で与えられるそのときの確率振幅 c_n は時間にはよらない．

時間に依存する振幅 $c_n(t)$ を求めるために，式 (9.7) と式 (9.8) をシュレーディンガー方程式 (9.5) に代入すると，

$$\mathrm{i}\hbar \sum_n \dot{c}_n(t)|u_n\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} = \sum_n V(t)|u_n\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} c_n(t) \tag{9.9}$$

が得られる．ここで，$H_0|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle$ を使った．また $\dot{c}_n(t)$ は $\mathrm{d}c_n(t)/\mathrm{d}t$ を表す．式 (9.9) の $|u_p\rangle$ とのスカラー積をとると，

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_p(t) = \sum_n V_{pn}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{pn}t} c_n(t) \tag{9.10}$$

が得られる．ここで行列要素 $V_{pn}(t)$ は

$$V_{pn}(t) = \langle u_p|V(t)|u_n\rangle \tag{9.11}$$

で，ボーアの角振動数 ω_{pn} は

$$\omega_{pn} = (E_p - E_n)/\hbar \tag{9.12}$$

で定義される．

式 (9.10) は，振幅 $c_1(t), c_2(t), \ldots$ の無限個の組に対する連立方程式である．$V = 0$ の場合は，式 (9.10) は $\dot{c}_p = 0$ にほかならず，したがって，予想通り時間に依存しない振幅 c_p になる．さて，$|\psi(t)\rangle$ に対する初期条件 (9.6) は，$t = t_0$ での振幅 $c_n(t)$

に対する初期条件に読み換えられる．すなわち，式 (9.6) と式 (9.8) からわれわれは

$$c_n(t_0) = \langle u_n|\psi_0\rangle e^{iE_n t_0/\hbar} \tag{9.13}$$

を得る．初期条件 (9.13) のもとで連立方程式 (9.10) を解くことは，初期条件 (9.6) のもとで時間に依存するシュレーディンガー方程式を解くことと等価である．このように時間に依存する問題を，連立した振幅 $c_n(t)$ によって定式化することは Dirac によるものであり，定数変化法として知られている．

一般に，連立方程式 (9.10) を正確に解くことは不可能である．この章の後の方で，時間に依存する摂動論を展開する．それは時間に依存しない場合と同じように，しばしばきわめて役に立つ．ある種の簡単な系では，正確な解が得られる．次の節で，そのような系の一つを学ぼう．それは系の状態が時間とともにどのように変わっていくかに関する見通しを与えてくれる．

★ 9.2 正確に解ける 2 状態系*

この節で，われわれは正確に解くことのできる，時間に依存する 2 状態系を考える．磁気モーメントをもったスピン $\frac{1}{2}$ の系を考えよう．時間に依存する磁場 $\boldsymbol{B}(t)$ の中に置かれたこの系に対するハミルトニアンは

$$H(t) = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}(t) \tag{9.14}$$

である．ここで，磁気モーメント演算子 $\boldsymbol{\mu}$ はスピン演算子 $\boldsymbol{s}$ と

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\boldsymbol{s} = \gamma\tfrac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$$

という関係にある．この式で γ は系の**磁気回転比** (gyromagnetic ratio) (すなわち，磁気モーメントの角運動量に対する比) であり，$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列 (5.43b) である．

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{9.15}$$

z 方向の一様な静磁場

$$\boldsymbol{B}_0 = (0, 0, B_0) \tag{9.16a}$$

* 本書中であとあと必要になることはないが，見通しを得る意味で，この節を読むことを強く勧める．

に対しては，ハミルトニアン (9.14) は

$$H_0 = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0\sigma_z = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{9.17}$$

となる．この時間に依存しないハミルトニアンに関して，二つの固有状態 $|u_1\rangle$，$|u_2\rangle$ はちょうどスピン上向きとスピン下向きの固有状態

$$|u_1\rangle = |\alpha\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad |u_2\rangle = |\beta\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{9.18a}$$

になっており，そのエネルギー固有値は，それぞれ

$$E_1 = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0, \quad E_2 = +\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \tag{9.18b}$$

である．

さて，いまこの静磁場 $\boldsymbol{B}_0$ に，時間に依存する磁場

$$\boldsymbol{B}_1(t) = (B_1\cos\omega t, B_1\sin\omega t, 0) \tag{9.16b}$$

を追加しよう．$\boldsymbol{B}_1(t)$ は (x, y) 面内を一定の角振動数 ω で回転する大きさ B_1 の磁場である．すなわち，もし $\omega > 0$ なら，その場は z 軸の正の方向から見て反時計回りに回っている．この時間に依存する磁場の影響は，前の節でざっとふれたように，スピン上向きとスピン下向きの状態の間に遷移を引き起こす．磁場，

$$\boldsymbol{B}(t) = \boldsymbol{B}_0 + \boldsymbol{B}_1(t) \tag{9.16c}$$

をもったハミルトニアン (9.14) に対しては，時間に依存するシュレーディンガー方程式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \tag{9.19}$$

を正確に解くことができるので，正しい定量的な議論が可能になる．任意のスピン状態は $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の重ね合せで表されるので，式 (9.19) の一般的なスピン状態 $|\psi(t)\rangle$ は

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t)|\alpha\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_1t/\hbar} + c_2(t)|\beta\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_2t/\hbar} \tag{9.20}$$

のように書かれる．これは今の場合に対する式 (9.8) にほかならない．式 (9.16) の磁場のもとでのハミルトニアン (9.14) は

$$H(t) = H_0 + V(t) \tag{9.21a}$$

の形になる．ここで，H_0 は式 (9.17) で与えられ，また，

$$V(t) = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1(\sigma_x\cos\omega t + \sigma_y\sin\omega t) = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1 \begin{bmatrix} 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} & 0 \end{bmatrix} \tag{9.21b}$$

である．

上の式を前節で扱った一般の場合に関係づけることは容易である．

$$V_{pn}(t) = \langle u_p|V(t)|u_n\rangle \qquad (p, n = 1, 2) \tag{9.22}$$

として，式 (9.18a) と式 (9.21b) からただちに

$$V_{11}(t) = V_{22}(t) = 0, \quad V_{12}(t) = V_{21}^*(t) = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{9.23}$$

を得，連結した振幅 $c_1(t)$ と $c_2(t)$ に対する式 (9.10) は

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\dot{c}_1(t) &= -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{12}-\omega)t} c_2(t) \\ \mathrm{i}\hbar\dot{c}_2(t) &= -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{21}+\omega)t} c_1(t) \end{aligned}\right\} \tag{9.24}$$

になる．ここで

$$\omega_{12} = -\omega_{21} = (E_1 - E_2)/\hbar = -\gamma B_0 \tag{9.25}$$

である．

式 (9.24) は正確な解を与えてくれる．特に，もしはじめに $t = 0$ で系がスピン下向きの状態 $|\beta\rangle$ にあったとする，すなわち

$$c_1(0) = 0, \qquad c_2(0) = 1 \tag{9.26}$$

だったとすると，その後の時刻 t に系がスピン上向き状態 $|\alpha\rangle$ にある確率は

$$P_1(t) = |c_1(t)|^2 = A\sin^2\{\tfrac{1}{2}[(\gamma B_1)^2 + (\omega + \gamma B_0)^2]^{1/2} t\} \tag{9.27a}$$

で与えられる (問題 9.3 参照)．ここで

$$A = \frac{(\gamma B_1)^2}{[(\gamma B_1)^2 + (\omega + \gamma B_0)^2]} \tag{9.27b}$$

である．それに応じて，時刻 t で状態がスピン下向きにある確率は，

$$P_2(t) = |c_2(t)|^2 = 1 - |c_1(t)|^2 \tag{9.28}$$

で与えられる．

これらの確率は図 9.1 に示されている．それらは周期的である．$P_1(t)$ は 0 (そのとき $P_2 = 1$) と最大値 A (そのとき P_2 は最小値 $1 - A$ をとる) の間を振動する．

スピン上向き状態とスピン下向き状態の間の遷移は，回転磁場 $\boldsymbol{B}_1$ によってもたらされる．実際には $B_1 \ll B_0$ であることが普通である．振幅 A，したがってスピン下向きからスピン上向きへのスピン反転の確率 $P_1(t)$ は $(B_1/B_0)^2$ のオーダーで

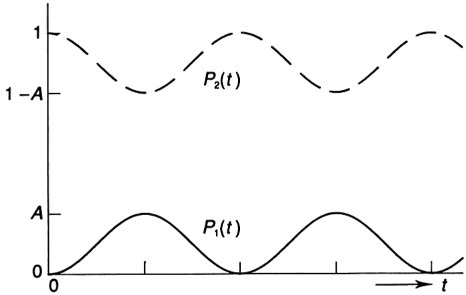


図 9.1　時刻 $t = 0$ にスピンが下向きにあった系が時刻 t において，スピン上向きにある確率 $P_1(t)$ [式 (9.27)] とスピン下向きにある確率 $P_2(t)$ [式 (9.28)].

あり，まったく小さい．いま，磁気回転比 γ が負であるとしよう*．$\gamma < 0$ に対しては，もし回転磁場の振動数 ω が遷移のボーア振動数 ω_{12} に等しい，つまり

$$\omega = \omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar = -\gamma B_0 \tag{9.29}$$

とすると，際立った現象が現れる．振幅 A は今や 1 という値となるため，式 (9.27), (9.28) の確率は

$$P_1(t) = \sin^2(\tfrac{1}{2}\gamma B_1 t), \quad P_2(t) = \cos^2(\tfrac{1}{2}\gamma B_1 t) \tag{9.30}$$

となり，たとえ $B_1/B_0 \ll 1$ でも大きく，0 と 1 の間で振動する (図 9.2 参照)．これは典型的な共鳴現象 (resonance phenomenon) である．もし回転磁場の振動数 ω が系の固有振動数 ω_{12} に等しいなら，ごく微弱な回転磁場 (古典的にはこれは弱い駆動トルクと見なせよう) が大きな効果を生じる．以下の指摘は予想できないことではないが，興味深いことである．共鳴の場合あるいはその近くでは，たとえ $B_1 \ll B_0$ であっても回転磁場を小さな摂動として取り扱うことができず，また式 (9.27) で ${B_1}^2$ の 1 次の項だけにとどめることはできない．式 (9.27a) は，$|\gamma B_1| \ll |\omega + \gamma B_0|$ のときにのみ

$$P_1(t) = \frac{(\gamma B_1)^2}{(\omega + \gamma B_0)^2} \sin^2[\tfrac{1}{2}(\omega + \gamma B_0)t] \tag{9.31}$$

* $\gamma < 0$ というのは，系の磁気モーメントが，式 (7.61) の電子のスピン磁気モーメントのように，そのスピンと反平行であることを意味している．われわれの分析はまったく一般的であり，$\gamma > 0$ のこともあれば $\gamma < 0$ のこともある．$\gamma > 0$ の場合は後で戻ろう．

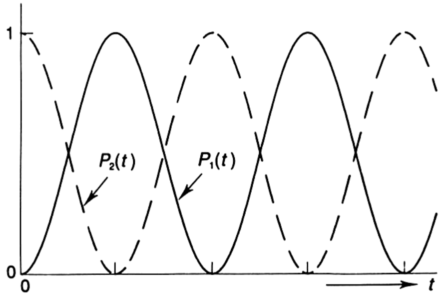


図 9.2 共鳴のときの確率 $P_1(t)$ と $P_2(t)$ [式 (9.30)]．これは回転磁場の振動数 ω が遷移のボーア振動数 ω_{12} に等しいとき，つまり式 (9.29) が成り立つときである．共鳴のとき，式 (9.27b) より振幅 $A=1$ となり，図 9.1 はこの図に変わる．

となる．この条件は，振動数 ω が共鳴振動数に十分近い場合，つまり $\omega \approx -\gamma B_0$ の場合には，回転磁場 B_1 が弱くても破れることになる (問題 9.2 参照)．

もし式 (9.27) で $\gamma > 0$ とすると，共鳴は $\omega = -\gamma B_0 < 0$ で，すなわち時計回りに回転する磁場 $\boldsymbol{B}_1$ に対して起こる．実際には，振動磁場 $\boldsymbol{B}_1 = (B_1 \cos\omega t, 0, 0)$ を採用するのが普通である．これは時計回りと反時計回りの回転磁場の重ね合せと考えられる．与えられた γ の符号と共鳴条件 $|\omega| \approx |\gamma B_0|$ に対して，回転する磁場の成分のうちの一方の効果が支配的となり，他は無視できるか，あるいは必要なら摂動論で取り扱うことができる．

この節で行った分析，あるいはその一般化によって，応用上重要な多くの場合が記述できる．それは，粒子 (原子，分子や μ 粒子のような素粒子) の磁気モーメントを測るための，そしてまた凝縮物質 (condensed matter) の性質を研究するための非常に精度の高い方法 [常磁性共鳴 (paramagnetic resonance)，核磁気共鳴 (NMR)，ラビの分子ビーム法 (Rabi's molecular beam technique)] の基礎となっている．記号を適当に解釈し直せば，この形式は磁気系以外の系にも応用できる．たとえば，アンモニアメーザーは，このやり方で記述しうる 2 状態系である*，素粒子物理からの一つの例が問題 9.6 にある．

* アンモニアメーザーと他の 2 状態系の初歩的で優れた解説については，Feynman III 参照．

9.3　時間に依存する摂動論

9.1 節で，時間に依存するシュレーディンガー方程式 (9.5) が確率振幅 $c_n(t)$ に対する連立方程式 (9.10) に同等であることがわかった．ここでは，ハミルトニアン $H = H_0 + V(t)$ の時間依存部分 $V(t)$ が小さいとして扱い，式 (9.10) を 1 次の摂動論で解こう．初期条件として，$t = 0$ で系が H_0 の固有状態 $|u_i\rangle$ にあるとする．すなわち，振幅 $c_n(t)$ が初期値

$$c_n(0) = \delta_{ni} \tag{9.32}$$

をもつとする．

$V = 0$ の場合は，振幅 $c_n(t)$ はずっと，その初期値を保つ．1 次の摂動論で振幅 $c_n^{(1)}(t)$ を求めるには，式 (9.10) の右辺にその初期値 (9.32) を代入するだけでよい．なぜならこれらの右辺は，すでに $V(t)$ の 1 次であり，

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_p^{(1)}(t) = V_{pi}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{pi}t} \tag{9.33}$$

を与えるからである．これは，$p = i$ を含めて，すべての p の値に対して成り立つ．1 次の振幅 $c_p^{(1)}(t)$ は，この式 (9.33) を，初期条件 (9.32) のもとで $t = 0$ から $t = \tau$ まで積分することによって得られる．

$$c_i^{(1)}(\tau) = 1 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^\tau V_{ii}(t)\mathrm{d}t \tag{9.34a}$$

$$c_p^{(1)}(\tau) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^\tau V_{pi}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{pi}t}\mathrm{d}t \qquad (p \neq i) \tag{9.34b}$$

$|c_p^{(1)}(\tau)|^2$ $(p \neq i)$ は，1 次の摂動論において時刻 τ で系が状態 $|u_p\rangle$ にある確率，すなわち，$i \to p$ の遷移の起こる確率である．1 次の摂動論が正しいためには，初期状態 i からの遷移の起こる確率は非常に小さくなければならない．すなわち，初期状態 i は，ほんのわずかだけ減る．

$$|c_i^{(1)}(\tau)| \approx 1 \tag{9.35a}$$

そして

$$1 - |c_i^{(1)}(\tau)|^2 = \sum_{p\neq i}|c_p^{(1)}(\tau)|^2 \ll 1 \tag{9.35b}$$

したがって，任意の終状態 p $(\neq i)$ への遷移確率は，

$$P_{i\to p}^{(1)}(\tau) = |c_p^{(1)}(\tau)|^2 \ll 1 \qquad (p \neq i) \tag{9.35c}$$

を満たさねばならない．これらの結果が活用できるためには，式 (9.34) の積分が計算できるように $V(t)$ を知っていなければならない．次の二つの節で，われわれは重要な二つの場合を考察する．

9.4 摂動が時間に依存しない場合

時間に依存する摂動 $V(t)$ に対する摂動論を前節で展開したが，これはまた時間に依存しない摂動 V に対しても適用できる．後者に対しては，7 章で導いた時間によらない摂動論を採用してもよい．どちらの形式が適しているかは，しらべている状態による．この章のはじめに見たように，定常状態にない系に対しては，遷移が起こるので，時間に依存する形式が適当である．特に，もしハミルトニアン

$$H = H_0 + V$$

をもつ系が，はじめ H_0 の固有状態 $|u_i\rangle$ にあったとすると，H_0 の他の固有状態 $|u_p\rangle$ への遷移が起こり，その遷移確率は前の節の結果で与えられる*．たいていの衝突問題はこのタイプのものである．もし，原子による電子の散乱を考えるなら，(原子プラス衝突電子の) 系のハミルトニアンは時間に依存しない．衝突のずっと前およびずっと後では，電子と原子ははるかに離れており，それらの間の相互作用は無視できる．散乱過程は，その電子が決まった運動量をもち，原子が与えられた状態にある系の初期状態から，電子が異なる運動量をもち，原子の状態が変わっているかもしれない終状態への遷移で記述される．次の章でわれわれは衝突過程をこのように考える．

時間によらない摂動 V に対しては，式 (9.34b) は積分できて，初期状態 i から終

---

* ここでは Dirac が彼の古典的な書物 (Dirac, section 46) で使ったやり方を採用している．多くの著者は以下のような別の定式化を採用している．いま考えている時間によらない摂動 V に関する問題は，また時間にあらわに依存する摂動

$$V(t) = \begin{cases} 0 & (t < t_0) \\ V & (t > t_0) \end{cases}$$

に関するものと見なし，系は $t < t_0$ では非摂動ハミルトニアン H_0 の定常状態

$$|\psi(t)\rangle = |u_i\rangle \exp[-\mathrm{i}E_i(t - t_0)/\hbar]$$

にあったとする問題と見なすことができる．

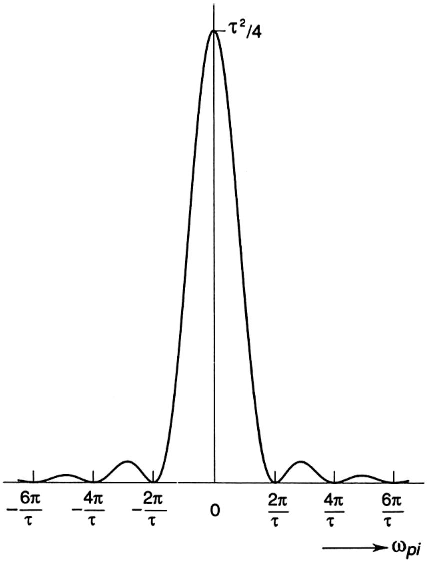


図 9.3　関数 $D(\omega_{pi},\tau)=\dfrac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{{\omega_{pi}}^2}$

状態 p への遷移の振幅を与えることができる．

$$c_p^{(1)}(\tau)=\frac{V_{pi}}{\hbar\omega_{pi}}(1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{pi}\tau}) \tag{9.36}$$

それゆえ，初期状態 i から終状態 p への遷移が時間間隔 τ の間に起こる確率は

$$P_{i\to p}^{(1)}(\tau)=|c_p^{(1)}(\tau)|^2=\frac{4|V_{pi}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{{\omega_{pi}}^2} \tag{9.37}$$

で与えられる．

関数

$$D(\omega_{pi},\tau)=\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{{\omega_{pi}}^2} \tag{9.38}$$

は図 9.3 に示されている．τ の値が十分大きいと，この関数は基本的に，$\omega_{pi}=0$ を中心とし，高さが $\tau^2/4$，幅が $4\pi/\tau$ の，大きなピークからなる．ゼロからかなり離れた ω_{pi} に対しては，遷移確率 (9.37) は τ のすべての値に対して小さい値にとど

まる．$P^{(1)}_{i\to p}(\tau)$ は $\omega_{pi}\approx 0$ のときにのみ，すなわち

$$\hbar|\omega_{pi}| = |E_p - E_i| \lesssim 2\pi\hbar/\tau \tag{9.39}$$

のときにのみ大きくなる。

よく起こる状況は終状態が連続状態を形成する場合である．この場合に興味があるのは，エネルギー $E_p\approx E_i$ をもつ特定の終状態への遷移確率ではなく，エネルギー間隔

$$E_i - \Delta E \le E_p \le E_i + \Delta E \tag{9.40}$$

内にあるエネルギーをもつ一群の終状態 G への遷移確率である．この確率は，確率 (9.37) をこの一群の状態にわたって足しあげることによって得られる．状態を数え上げるためには，状態が連続的なスペクトルをもつ系から，離散的な状態が密に接近した組を形成する系へと転換する方が都合がよい．2.6.1 項から，系を大きな箱に閉じこめて，箱の表面での波動関数に適当な束縛条件を課すことによってこれが達成できることを知っている．この箱による規格化を使えば，後で見るように，E_p と $E_p+\mathrm{d}E_p$ の間にあるエネルギーをもつ終状態の数 $\rho(E_p)\mathrm{d}E_p$ を決めることは容易である．$\rho(E_p)$ は単位エネルギーあたりの状態密度 (density of states) として知られている．そうすると，時間間隔 τ の間に初期状態 i から終状態の組 G 中の一つへの遷移が起こる確率は

$$P^{(1)}_{i\to G}(\tau) = \int_{E_i-\Delta E}^{E_i+\Delta E} \mathrm{d}E_p\rho(E_p)\frac{4|V_{pi}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{{\omega_{pi}}^2} \tag{9.41}$$

で与えられる．

τ が十分大きく，

$$\Delta E \gg 2\pi\hbar/\tau \tag{9.42}$$

とすると，式 (9.38) と図 9.3 から，式 (9.41) の積分への寄与は式 (9.39) のエネルギー領域からくるということがわかる．この狭いエネルギー領域の中では，関数 $\rho(E_p)$ と $|V_{pi}|^2$ は一定と見なすことができる．したがって，それらは $E_p=E_i$ で評価して，積分の外へ出すことができ，式 (9.41) は

$$P^{(1)}_{i\to G}(\tau) = \left[\frac{4|V_{pi}|^2}{\hbar^2}\rho(E_p)\right]_{E_p=E_i} I \tag{9.43}$$

になる．ここで

$$I = \int_{E_i-\Delta E}^{E_i+\Delta E}\mathrm{d}E_p\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{\omega_{pi}^2} = \frac{1}{2}\tau\hbar\int_{-\tau\Delta E/2\hbar}^{\tau\Delta E/2\hbar}\mathrm{d}\xi\frac{\sin^2\xi}{\xi^2} \tag{9.44}$$

であり，$\xi = \frac{1}{2}\omega_{pi}\tau$ である．式 (9.42) のおかげで，最後の積分の積分範囲は $\xi = -\infty$ から $\xi = +\infty$ のすべての ξ に拡張できる．その結果，積分の値は π になり，したがって，$I = \frac{1}{2}\tau\hbar\pi$ で，式 (9.43) は

$$P^{(1)}_{i\to G}(\tau) = \tau\frac{2\pi}{\hbar}\left[|V_{pi}|^2\rho(E_p)\right]_{E_p=E_i} \tag{9.45}$$

になる．

この遷移確率は時間間隔 τ に比例する．したがって，単位時間あたりの遷移確率 $\dot{P}^{(1)}_{i\to G}(= \mathrm{d}P^{(1)}_{i\to G}(\tau)/\mathrm{d}\tau)$ は，この場合時間によらなくなる．

$$\dot{P}^{(1)}_{i\to G} = \frac{2\pi}{\hbar}\left[|V_{pi}|^2\rho(E_p)\right]_{E_p=E_i} \tag{9.46}$$

遷移率に対する式 (9.46) は非常に有効に応用されるので，Fermi は「第二の黄金律」(Golden Rule No.2) とよんだ*．

10 章でわれわれは，衝突の問題を解くためにこの黄金律を使う．次の節で，まずそれを時間に依存する摂動に適用できるように一般化しよう．

黄金律は，ディラックのデルタ関数を使うと都合よく表現される†．図 9.3 と式 (9.38) に続く議論から，式 (9.38) で定義された関数 $D(\omega_{pi},\tau)$ が τ の大きな値に対してデルタ関数の基本的な性質をもっていることがわかる．さらに，$E_p - E_i = \hbar\omega_{pi}$ として，τ の値に無関係に

$$\int_{-\infty}^{+\infty} D\left(\frac{E_p - E_i}{\hbar},\tau\right)\mathrm{d}E_p = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{pi}\tau)}{\omega_{pi}{}^2}\hbar\mathrm{d}\omega_{pi} = \frac{1}{2}\pi\hbar\tau$$

が得られる．それゆえ，われわれは

$$\delta(E_p - E_i) = \delta(\hbar\omega_{pi}) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{2}{\pi\hbar\tau}D\left(\frac{E_p - E_i}{\hbar},\tau\right)$$

によってデルタ関数を定義することができる．

式 (9.46) の黄金律を導くさいに，われわれは $\tau\to\infty$ の極限をとった．この極限を予想して，式 (9.37) の $D(\omega_{pi},\tau)$ を $\frac{1}{2}\pi\hbar\tau\delta(E_p - E_i)$ で置き換えれば

$$P^{(1)}_{i\to p}(\tau) = \tau\frac{2\pi}{\hbar}|V_{pi}|^2\delta(E_p - E_i)$$

が得られる．この式を τ で微分すれば，単位時間あたりの遷移確率

---

* Fermi, p.142 参照．多少の誤解を伴って，それはしばしばフェルミの黄金律 (Fermi's golden rule) として引用される．実際には，時間に依存する摂動論と上の結果は Dirac によるものである．Fermi は「借り物の衣装」(borrowedfeathers) は必要ではない．

† この節の残りでは，ディラックのデルタ関数の簡単な性質について知っていることが前提とされている．これらは★付きの 2.6.2 項で導かれている．

$$\dot{P}^{(1)}_{i\to p} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{pi}|^2\delta(E_p - E_i) \tag{9.46a}$$

が得られる．これが二つの個々の状態間の遷移を記述する黄金律である．これは連続な終状態の組への遷移に対する黄金律を与える式 (9.46) と対比される．式 (9.46a) にデルタ関数が現れるということは，もちろん，この式から有用な結果を引き出すためには連続状態にわたる積分を実行しなければならないということを意味している．もし $\rho(E_p)\mathrm{d}E_p$ が領域 E_p と $E_p + \mathrm{d}E_p$ の間にあるエネルギーをもつ終状態の数であるならば，式 (9.46a) とデルタ関数の基礎的性質 (2.122) から，

$$\dot{P}^{(1)}_{i\to G} = \int \dot{P}^{(1)}_{i\to p}\rho(E_p)\mathrm{d}E_p = \frac{2\pi}{\hbar}[|V_{pi}|^2\rho(E_p)]_{E_p=E_i} \tag{9.46}$$

が出てくる．すなわち，先の黄金律の形に再び到達する．黄金率のこの二つの形は，もちろん，等価ではあるが，積分が実行さずにデルタ関数がまだ残っている式 (9.46a) の方がもっと応用範囲が広く，文献によく現れる．

★ 9.5 原子による放射の放出と吸収

時間に依存しない摂動に対する前節の結果は，簡単に調和的な時間依存性をもつ摂動の場合に一般化される．この節では，原子中の電磁的な遷移という重要な場合を例にとってこれを説明しよう．

原子が，電場

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\boldsymbol{r}, t) = \mathcal{E}_0\boldsymbol{n}\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t) \tag{9.47a}$$

で特徴づけられる．電磁波の通り道に置かれていると考えよう．ここで，単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ は電磁波の偏りを定義しており，波長は $\lambda = 2\pi/|\boldsymbol{k}|$，角振動数は $\omega = c|\boldsymbol{k}|$ である．放射の原子との相互作用のうち，磁気相互作用は通常電場の相互作用に比べて小さく，われわれはそれを無視する．また，電場 (9.47a) を

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0\boldsymbol{n}\cos\omega t \tag{9.47b}$$

で近似する．すなわち，原子の大きさにわたる電場の空間的変化を無視する．これは λ が原子の 1 次元的広がりに比べて大きいなら正当化できる．このとき，原子の放射場との相互作用は電気双極子相互作用

$$V(t) = \boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}(t) = \tfrac{1}{2}D_{\boldsymbol{n}}\mathcal{E}_0(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}) \tag{9.48}$$

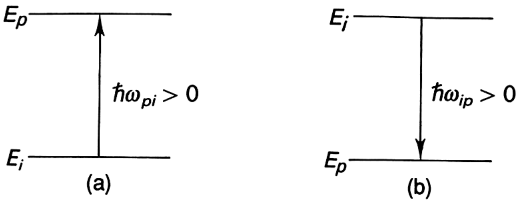


図 9.4 原子遷移 $i \to p$ の準位図．(a) 振動数 $\omega = \omega_{pi} > 0$ の光子の吸収，(b) 振動数 $\omega = \omega_{ip} > 0$ の光子の放出．

にほかならない．ここで，$D_{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{n}$ は原子の電気双極子演算子

$$\boldsymbol{D} = -e \sum_{j=1}^{Z} \boldsymbol{r}_j \tag{9.49}$$

の $\boldsymbol{n}$ 方向の成分である．

電磁相互作用は弱く，放射場がない場合の原子ハミルトニアン H_0 への摂動として取り扱うことができる．もし原子が (すなわち H_0 が) エネルギー $E_1, E_2, \ldots$ の定常状態 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ をもち，はじめの時刻 $t = 0$ に原子が状態 $|u_i\rangle$ にあったとすると，時刻 τ でその原子が状態 $|u_p\rangle$ へ遷移する確率振幅は，式 (9.34b) と式 (9.48) から導かれ，

$$c_p^{(1)}(\tau) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \langle u_p | \tfrac{1}{2} D_{\boldsymbol{n}} \mathcal{E}_0 | u_i \rangle \left\{ \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{pi}-\omega)\tau} - 1}{\mathrm{i}(\omega_{pi} - \omega)} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{pi}+\omega)\tau} - 1}{\mathrm{i}(\omega_{pi} + \omega)} \right\} \tag{9.50}$$

で与えられる．式 (9.50) は，この振幅が二つの項を含んでいるということを除けば，時間に依存しない摂動に対する式 (9.36) に似ている．われわれは前節の議論から，これらの項の第 1 項は $\omega = \omega_{pi}$ のときにのみ大きくなり，そのとき第 2 項は無視できること，逆に第 2 項は $\omega = -\omega_{pi}$ のときにのみ大きくなり，そのとき第 1 項は無視できることを知っている．それゆえ，遷移確率の大きくなる二つの状況を区別できる．

(a) $$\omega = \omega_{pi} = (E_p - E_i)/\hbar > 0 \tag{9.51a}$$

は原子による電磁波からの角振動数 ω の光子の吸収に相当している．原子はより高い励起状態への遷移 $i \to p$ でエネルギー $\hbar\omega$ を吸収する (図 9.4a)．時間 τ の間にこの遷移が起こる確率は，式 (9.50) の第 1 項から出てくる．

$$P_{i\to p}^{(1)}(\tau) = |c_p^{(1)}(\tau)|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 \mathcal{E}_0{}^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{pi}-\omega)\tau]}{(\omega_{pi}-\omega)^2} \tag{9.52a}$$

(b) $$\omega = -\omega_{pi} = \omega_{ip} = (E_i - E_p)/\hbar > 0 \tag{9.51b}$$

は同じ振動数 ω をもつ光子を電磁波として放出することに相当し，原子はエネルギー $\hbar\omega$ を失って $i \to p$ の遷移を行う (図 9.4b)．この場合は，

$$\begin{aligned} P_{i\to p}^{(1)}(\tau) &= |c_p^{(1)}(\tau)|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2}|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 \mathcal{E}_0{}^2 \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{pi}+\omega)\tau]}{(\omega_{pi}+\omega)^2} \end{aligned} \tag{9.52b}$$

である．

われわれはこれまで単色の電磁波を考えてきた．レーザー光源の場合を除いて，異なった振動数の波の**非干渉の** (incoherent) 足し上げを扱うので，次には，われわれの結果をこの状況に合うように修正しなければならない．電磁波 (9.47a) のエネルギー密度は $\frac{1}{2}\varepsilon_0\mathcal{E}_0{}^2$ である*．一方，非干渉波のエネルギー密度は

$$\frac{1}{2}\varepsilon_0 \int_0^\infty \mathcal{E}_0{}^2(\omega)\mathrm{d}\omega$$

の形となる．(これは非干渉波に典型的なものである．われわれは振幅ではなく振幅の 2 乗の足算を行い，干渉項は相互に消し合う．) 非干渉の場合には，$\omega + \mathrm{d}\omega$ 間にある各振動数領域の波からの遷移確率への寄与は，他の振動数領域からの寄与とは独立となり，それぞれは式 (9.52) で $\mathcal{E}_0{}^2$ を $\mathcal{E}_0{}^2(\omega)\mathrm{d}\omega$ に置き換えることによって得られる．最終的に，われわれはすべての振動数からの寄与を足し上げなければならない．得られる遷移確率は†

$$P_{i\to p}^{(1)}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2}|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \mathcal{E}_0{}^2(\omega) \left\{ \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega_{pi}\mp\omega)\tau]}{(\omega_{pi}\mp\omega)^2} \right\} \tag{9.53}$$

である．ここで，上段と下段の記号はそれぞれ吸収と放出の過程に対応している．式 (9.53) の行列要素は ω にはよらないので，その 2 乗の因子を積分の外に取り出すことができた．

前節で式 (9.53) の積分と似た積分を計算した．十分大きな τ の値に対しては，式 (9.53) の中括弧の中の因子は，吸収過程の $\omega \approx \omega_{pi}(> 0)$ のときと，放出過程の

---

* 電磁波における電場のエネルギー密度は $\frac{1}{2}\varepsilon_0\mathcal{E}^2(t)$ の時間平均であり，それは $\frac{1}{4}\varepsilon_0\mathcal{E}_0{}^2$ である．電磁場における磁場のエネルギー密度は同じ値であり，上の結果が出てくる．詳しい導出については，Grant and Phillips, section 11.4 参照．

† ここでは，物理的背景を説明しながら，手短にこの結果を得た．もっと形式的な導出については，たとえば，Bethe and Jackiw, pp. 199–203 参照．

$\omega \approx -\omega_{pi}(>0)$ のときを除いて，基本的にゼロである．それゆえ，式 (9.53) の中の ${\mathcal{E}_0}^2(\omega)$ を ${\mathcal{E}_0}^2(|\omega_{pi}|)$ で置き換えることができる．残った積分で，積分範囲は ω のすべての値，つまり $-\infty \leq \omega \leq \infty$ へ拡張することができ，前節と同様にその積分から $\frac{1}{2}\pi\tau$ が得られる．したがって，式 (9.53) は

$$P^{(1)}_{i\to p}(\tau) = \tau\frac{\pi}{2}\frac{1}{\hbar^2}|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2{\mathcal{E}_0}^2(|\omega_{pi}|) \tag{9.54}$$

となる．

この式の ${\mathcal{E}_0}^2$ を光子のフラックスで表すと便利がよい．もし $N(\omega)\mathrm{d}\omega$ を振動数が ω と $\omega+\mathrm{d}\omega$ の間にある光子が単位時間あたりの波の伝播方向に垂直な単位面積をたたく数とすると，この振動数領域にある光子のエネルギー密度は

$$\hbar\omega\frac{1}{c}N(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{9.55}$$

で与えられる．(これは，各光子がエネルギー $\hbar\omega$ をもち，1 秒あたり単位面積をたたく光子の数が，底面が単位断面積で長さが c をもつ柱の中に含まれていることによる．) 電場を用いて表現すると，同じエネルギー密度は $\frac{1}{2}\varepsilon_0{\mathcal{E}_0}^2(\omega)\mathrm{d}\omega$ で与えられているので，

$${\mathcal{E}_0}^2(\omega) = \frac{2}{\varepsilon_0 c}\hbar\omega N(\omega) \tag{9.56}$$

であり，式 (9.54) は

$$P^{(1)}_{i\to p}(\tau) = \tau\frac{\pi}{\varepsilon_0 c\hbar}|\omega_{pi}|N(|\omega_{pi}|)|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 \tag{9.57}$$

となる．この遷移確率は時間間隔 τ に比例しているので，これから，時間によらない，単位時間あたりの遷移確率

$$\dot{P}^{(1)}_{i\to p} = \frac{\pi}{\varepsilon_0 c\hbar}|\omega_{pi}|N(|\omega_{pi}|)|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 \tag{9.58}$$

が得られる．

最終結果に達するにはもう一段階必要である．式 (9.58) の行列要素は演算子 $D_{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{n}$ を含んでいる．この $D_{\boldsymbol{n}}$ は電場の偏りベクトル $\boldsymbol{n}$ の方向に対する，原子の双極子モーメントの方向，つまり原子の方向に依存する．通常原子はでたらめな方向を向いており，式 (9.58) はそのでたらめな方向について，つまり方向の等方的な分布について，平均をとらなければならない．決まった方向 $\boldsymbol{n}$ に対する $\boldsymbol{D}$ のでたらめな方向について平均をとるということは，$\boldsymbol{D}$ を固定して，でたらめな方向を向いた単位ベクトルについて平均をとることと同等である．この平均操作を実行するために，$\boldsymbol{n} = (\cos\theta_x, \cos\theta_y, \cos\theta_z)$ と書こう．$\theta_x, \theta_y, \theta_z$ は $\boldsymbol{n}$ がデカルト座標軸 x, y, z

となす角度である．そうすると，

$$\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle = \sum_{k=x,y,z} \cos\theta_k \langle u_p|D_k|u_i\rangle$$

また

$$|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2 = \sum_{\substack{k=x,y,z\\ l=x,y,z}}\sum \cos\theta_k \cos\theta_l \langle u_p|D_k|u_i\rangle\langle u_p|D_l|u_i\rangle^* \tag{9.59}$$

である．しかし，

$$\overline{\cos^2\theta_k} = \tfrac{1}{3}, \quad \overline{\cos\theta_k \cos\theta_l} = \overline{\cos\theta_k}\ \overline{\cos\theta_l} = 0 \qquad (k \neq l)$$

である．ここで，バーは，単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ の等方分布についての平均操作を意味する．それゆえ，式 (9.59) を方向について平均をとると，

$$\overline{|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2} = \frac{1}{3}\sum_{k=x,y,z} |\langle u_p|D_k|u_i\rangle|^2 = \frac{1}{3}|\langle u_p|\boldsymbol{D}|u_i\rangle|^2 \tag{9.60}$$

になる．この最後の等号によって $|\langle u_p|\boldsymbol{D}|u_i\rangle|^2$ が定義される．電気双極子演算子 (9.49) を

$$\boldsymbol{D} = -e\boldsymbol{R}, \qquad \boldsymbol{R} = \sum_{j=1}^{Z} \boldsymbol{r}_j \tag{9.61}$$

と書き，微細構造定数 $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c) \approx 1/137$ を導入して，式 (9.60) を

$$\overline{|\langle u_p|D_{\boldsymbol{n}}|u_i\rangle|^2} = \tfrac{1}{3}4\pi\varepsilon_0\hbar c\alpha|\langle u_p|\boldsymbol{R}|u_i\rangle|^2 \tag{9.62}$$

のように書くことができる．式 (9.58) に現れる行列要素の絶対値の 2 乗を式 (9.62) の平均値で置き換えることで，原子遷移 $i \to p$ に対する単位時間あたりの確率 をでたらめな方向を向いた原子について平均化したものが得られる．その結果は

$$W_{i\to p} = \overline{\dot{P}^{(1)}_{i\to p}} = \tfrac{4}{3}\pi^2\alpha|\omega_{pi}|N(|\omega_{pi}|)|\langle u_p|\boldsymbol{R}|u_i\rangle|^2 \tag{9.63}$$

である．$E_p > E_i$，すなわち $\omega_{pi} > 0$ に対して，式 (9.63) は原子による放射場からの光子の吸収に相当し，$E_p < E_i$，すなわち $\omega_{pi} < 0$ に対しては，原子による光子の放出に相当している．

式 (9.63) がわれわれの最終結果である．$W_{i\to p}$ が微細構造定数 α に比例するというのは，1 個の光子の吸収や放出を含む過程に典型的なものである．$\alpha \approx 1/137$ が小さいということが，摂動論によって放射と荷電粒子との相互作用がうまく記述される理由である．式 (9.63) に現れる行列要素は，すでに 4.1 節と 6.2 節で出会った電気双極子遷移の行列要素であり，そこから電気双極子遷移の選択則が出てきたのである．

9.5.1 自 発 放 射

式 (9.63) からは放射遷移の確率が入射する放射の光子フラックス $N(|\omega_{pi}|)$ に比例するということが出てくるが，これは光子の吸収に対しても放出に対してもそうである．このことは放射が原子に対して入射しない限り，光子放出の遷移確率がゼロになることを意味する．このために，式 (9.63) で記述される放出過程は，**誘導放出** (stimulated emission または induced emission) とよばれ，ちょうどよい振動数の光子が原子に降り注がれることによって引き起こされる．しかし，原子の励起状態は，たとえ原子が電磁場の中に置かれていなくても，通常光子を放出してより低い励起状態へ崩壊することをわれわれは知っている．この**自発放出** (spontaneous emission) 過程は，原子だけを量子力学的に，電磁場は古典的に取り扱うという今まで述べてきた理論の枠内には含まれていない．自発的光子放出の過程を説明するためには，電磁場の量子化，すなわち量子電磁気学 [quantum electrodynamics(QED)] が必要になる*．QED によれば，原子遷移 $i \to p$ における電気双極子光子の自発放出の単位時間あたりの確率 $W_{i\to p}(\text{spont.})$ は

$$W_{i\to p}(\text{spont.}) = \frac{4\alpha}{3c^2}{\omega_{ip}}^3|\langle u_p|\boldsymbol{R}|u_i\rangle|^2 \tag{9.64}$$

で与えられる．自発放出の遷移確率 (9.64) は，誘導放出と吸収に対する式 (9.63) に現れるものと同じ電気双極子行列要素を含んでおり，したがって，これら三つの過程はすべて同じ選択則に従う．

式 (9.64) を導くには QED が必要であるが，Einstein による巧妙な議論を用いることによって，熱平衡状態での放射がプランクの法則と矛盾しないためには自発放出と誘導放出の過程が光子の吸収過程と釣り合うことが必要だということが示せる†．

9.5.2 電気双極子近似の妥当性

電気双極子相互作用 (9.48) は，電場の空間的変化を無視して，式 (9.47a) を式 (9.47b) で近似することによって得られた．これが正当であることを確かめるために，記述を簡単にするために，1 電子原子またはイオンを考えよう．この場合 $\boldsymbol{D} = -e\boldsymbol{r}$ である．空間的な依存性のすべてを含んだ場 (9.47a) をそのまま使うなら，式 (9.50)

* QED による自発的光子放出の確率の簡単な導出については，Mandl and Shaw, section 1.3 参照．

† たとえば，Bethe and Jackiw, pp. 206–208，または Schiff, pp. 414–415 を参照．

の遷移行列要素は

$$\langle u_p|\tfrac{1}{2}D_{\boldsymbol{n}}\mathcal{E}_0\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|u_i\rangle \tag{9.65}$$

になったはずである．すなわち，式 (9.50) でわれわれは

$$\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 1 \pm \mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \cdots = 1 \tag{9.66}$$

という近似を行った．式 (9.65) の行列要素は積分

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}u_p^*(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_i(\boldsymbol{r})$$

を含み，その積分の有効範囲は原子波動関数 u_i と u_p の広がりによって決まる．すなわち，積分範囲は $r \leq a$ に限られる．ここで，a は原子の半径の目安であり，ボーア半径 $a_0 = 0.5\times10^{-10}\mathrm{m}$ のオーダーである．それゆえ，(9.66) の近似はもし $ka_0 \ll 1$ なら正当化される．可視光では，波長は $4\times10^{-7}\mathrm{m}$ から $7\times10^{-7}\mathrm{m}$ までわたっており，したがって $ka_0 < 10^{-3} \ll 1$ であり，電気双極子近似は光学スペクトルに対しては，そしてまた $\lambda \gtrsim 10^{-8}\mathrm{m}$ の紫外スペクトルに対してさえも正当化される．

われわれは電気相互作用だけを考え，磁気相互作用を無視してきた．きちんとした取扱いでは原子と放射場の相互作用を場のベクトルポテンシャルを使って記述する．この定式化では電気と磁気相互作用の両者が自動的に考慮される．電気双極子遷移に対してそれを行うと，われわれがここで得たのとまったく同じ結果と妥当性の規準にたどり着く．6.2.4 項で議論したように，電気双極子遷移が選択則で禁制の場合には，他の多重項遷移が重要になることもある*.

9.5.3 線　　幅

放射過程を議論するさいに，われわれはそれを定常状態にある原子の状態間の遷移として取り扱ってきた．励起状態が光子の自発的な放出によって崩壊しうるということは，それらの状態が真の定常状態ではないことを意味している．放射過程をそのように取り扱うのはよい近似である．なぜなら，崩壊に関与する電磁相互作用は弱いものであり，その状態は長い寿命をもつからである．次の近似では，励起状態の崩壊が摂動論の取扱いによって考慮される．

式 (9.64) に引用した，自発放出の単位時間あたりの確率は，時間によらない．これが指数関数的な崩壊則につながることは容易にわかる．もし $P(t)$ を，ある系が

* ベクトルポテンシャルとより高次の多重極による項の簡単な取扱いは，Davydov, section 78 and 79 に与えられている．

時刻 t においてその単位時間あたりの崩壊確率が γ であるような励起状態にある確率であるとすると，

$$P(t + \mathrm{d}t) = P(t)(1 - \gamma \mathrm{d}t)$$

が成り立ち，

$$P(t) = P(0)\mathrm{e}^{-\gamma t} \tag{9.67}$$

になる．定常状態は

$$|\psi(t)\rangle = |u\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \tag{9.68}$$

の形をもつため，

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle u|u\rangle = 1$$

を満たすのに対して，崩壊状態 が

$$|\psi(t)\rangle = |u\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar - \gamma t/2} \tag{9.69}$$

の形をとるとすれば，式 (9.67) と一致する指数関数的崩壊則

$$P(t) = \langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \mathrm{e}^{-\gamma t} \tag{9.70}$$

が導かれる．式 (9.70) は，時刻 $t = 0$ で励起状態 (9.69) にある系は，時刻 $t = 1/\gamma$ でまだその状態にとどまる確率が 1/e であることを意味している．時間間隔 $T = 1/\gamma$ は励起状態の寿命 (life time) として知られている．本当の定常状態は基底状態だけであり，それは定義により崩壊できない．その場合，$\gamma = 0$ であり寿命は $T = 1/\gamma = \infty$ である．

放射遷移についてのわれわれの近似的定常状態の扱いで，ボーアの振動数条件で決まる振動数をもった無限に鋭いスペクトル線を得た．式 (9.68) の形の定常状態を式 (9.69) の形の崩壊状態で置き換える，これらの状態はもはや無限に鋭いエネルギーをもたない．それらは定常状態の重ね合せで表され，したがってエネルギーに広がりをもつ．$\hbar\gamma$ がこの広がりの目安であることが示される．[数学的には，これは崩壊状態 (9.69) を t についてのフーリエ変換で書くということに等しいが，ここではこれを実際に示すことはしない．] 電磁相互作用は弱いので，この広がりは非常に小さい．典型的には，寿命 $1/\gamma$ は 10^{-8} s のオーダーであり，$\hbar\gamma \approx 10^{-7}$ eV を与える．このエネルギーの広がりの結果として，その原子状態を

$$|\psi_n(t)\rangle = |u_n\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar - \gamma_n t/2} \qquad (n = 1, 2)$$

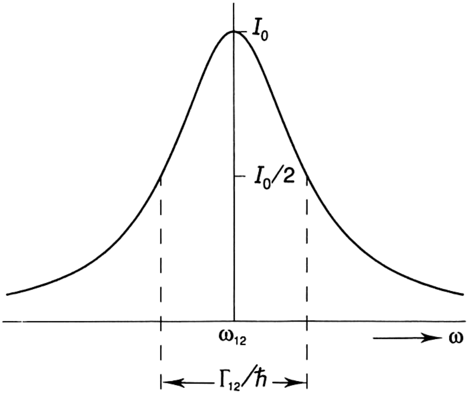


図 9.5 ローレンツ分布曲線 (9.71)

で与えると，遷移 $|\psi_1(t)\rangle \to |\psi_2(t)\rangle$ で放出されるスペクトル線は有限のスペクトル幅をもつことになる．その強度分布は

$$I(\omega) = I_0 \frac{\frac{1}{4}(\gamma_1 + \gamma_2)^2}{(\omega - \omega_{12})^2 + \frac{1}{4}(\gamma_1 + \gamma_2)^2} \tag{9.71}$$

で与えられることが示される．[吸収過程 $2 \to 1$ に対しては，式 (9.71) は吸収線の形を与える．]

強度分布 (9.71) は，**ローレンツ分布** (Lorentzian distribution) として知られており，図 9.5 に示されている．これは，$\omega = \omega_{12}$ を中心とした単一のピークからなる．

$$\omega = \omega_{12} \pm \tfrac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2) \tag{9.72}$$

で，強度は最大値の半分に落ちる．そして

$$\frac{\Gamma_{12}}{\hbar} = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \tag{9.73}$$

がピークの幅の目安になる．Γ_{12} は遷移 $1 \to 2$ で放出されるスペクトル線の**幅** (width) とよばれる．

式 (9.73) の興味深い点は，幅 Γ_{12} は初期状態と終状態の両方の寿命に依存していることである．鋭いスペクトル線は γ_1 と γ_2 がともに小さい場合にのみでてくる．初期状態も終状態もともにはっきりと決まったエネルギーと長い寿命をもたなければならない．つまり，両方とも，ほとんど定常状態である．これに対して，幅の広いスペクトル線は初期状態または終状態あるいはその両方とも寿命が短く，したがっ

てエネルギーがあまりきちんと決まっていないときに起こる．

われわれがここで議論してきた線幅は，**自然線幅** (natural line width) とよばれている．それは，自発放出過程の結果として必ず現れ，スペクトル線の幅に対する理論的な下限を表す．スペクトル線の幅を広げる要因として他の過程も存在する．たとえば，ドップラー・ブロードニング (Doppler broadening)，すなわち放出源の原子の熱運動量のために放出される放射の振動数がずれることや，衝突ブロードニング (collision broadening)，すなわち，高密度のガス源などでは励起原子が衝突によって脱励起されそれによって励起状態の寿命が短くなることなどがある．これらの効果による線の幅の広がりは通常自然線幅よりずっと大きい．

問　　題

9.1 1 個の電子が，z 方向を向いた一様な静磁場 $\boldsymbol{B}$ の中に置かれている．はじめの時刻 $t=0$ に，その電子のスピンが x 軸の正の方向を向いている．電子のスピンと磁場との相互作用は，$\boldsymbol{s}$ をスピン演算子，γ を電子の磁気回転比とするとき，ハミルトニアン $H=-\gamma\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{s}$ で与えられると仮定して，後の時刻 t での電子のスピンが (a) 正の x 方向，(b) 負の x 方向，および (c) 正の z 方向を向く確率を計算せよ．

9.2 ハミルトニアン

$$H(t)=H_0+V(t) \tag{9.74a}$$

において

$$H_0=-\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0\sigma_z, \quad V(t)=-\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1(\sigma_x\cos\omega t+\sigma_y\sin\omega t) \tag{9.74b}$$

であるとしようをもつとしよう．このハミルトニアンは，磁気回転比 γ をもち，静磁場 $(0,0,B_0)$ と回転磁場 $(B_1\cos\omega t, B_1\sin\omega t, 0)$ のもとでのスピン $\frac{1}{2}$ の系を記述する．B_0 と B_1 は空間的には一様である．はじめ時刻 $t=0$ で系のスピンは z 軸の負の方向を向いている．磁場 B_1 は弱く，相互作用 $V(t)$ は 1 次の摂動論で取り扱えると仮定して，時刻 t でスピンが z 軸の正の向きを向く確率を計算せよ．

共鳴の場合，すなわち，回転振動数 ω が，H_0 のスピン上向きとスピン下向きの固有状態のエネルギー差を $\hbar$ で割ったものに等しいとき，どんなに B_1 が弱くても，t が十分大きくなると摂動論は破綻することを示し，また摂動論が成り立つためには必要な規準を提案せよ．

9.3 9.2 節で導かれた式 (9.24) は，前問のハミルトニアン (9.74a)，(9.74b) で記述される系に対する一般的な運動方程式である．式 (9.26) の初期条件を満たす式 (9.24) の解を求めよ．ここから $t=0$ で系が σ_z のスピン下向き固有状態にあるとき，時刻 t で系が σ_z のスピン上向き固有状態にある確率を与える式 (9.27a)，(9.27b) を導け．$c_2(t)$ に対して得た解から式 (9.28) が成り立つことを確かめよ．

9.4 水素原子が，空間的に一様で時間に依存する電場

$$\mathcal{E} = 0, \quad t < 0; \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \mathrm{e}^{-t/\tau}, \quad t > 0 \qquad (\tau > 0)$$

の中に置かれている．時刻 $t = 0$ にその原子は (1s) 基底状態にいる．摂動論の最低次の近似で，十分長い時間が経った後に，原子が電場の方向の角運動量の成分の値がゼロの (2p) 状態にある確率を求めよ．

9.5 基底状態にある質量 m，角振動数 ω の 1 次元調和振動子が，時間間隔 τ だけ働く一定の力 F を受ける．どんな値の τ をとれば，その振動子がその後に第 1 励起状態に見いだされるチャンスが最大になるか？

[注意：この問題は振動子の波動関数 (2.7 節参照) を使うことによっても，また，もっと簡単に振動子の固有状態に関するの位置座標の行列要素 (7.76) を使うことによっても解くことができる．]

9.6 K_1 中間子と K_2 中間子は，わずかに異なった質量 m_1 と m_2 をもち，その寿命はそれぞれ $\tau_1 = 0.9 \times 10^{-10}$s と $\tau_2 = 0.5 \times 10^{-7}$s である．$K^0$ 中間子と $\overline{K}^0$ 中間子は

$$|K^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|K_1\rangle + |K_2\rangle), \qquad |\overline{K}^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|K_1\rangle - |K_2\rangle) \tag{9.75}$$

という重ね合せの状態である．K^0 中間子が $\pi^- + \mathrm{p} \to \Lambda^0 + K^0$ の過程で時刻 $t = 0$ でつくられる．このとき，後の時刻 t で K^0 中間子が $\overline{K}^0$ 中間子に変わっている確率はいくらか？ [K_1 中間子と K_2 中間子は不安定なので，それらの状態は時間依存性 (9.69) を示す．]

10

散乱 I — 時間に依存するアプローチ

散乱の量子論は巨大な主題である．系の種類や，過程や，条件の多様性に応じて，さまざまな異なる理論的なアプローチや近似法が存在し，現実の問題の解を求めるには通常大規模な計算が必要となる．ここでは散乱理論の基本的な考え方を展開し，それを簡単な系で例示しよう．そこで，1 次の摂動論はいずれも散乱問題に適用するのが容易であり，ある適当な条件のもとで妥当な近似になっていることを明らかにする．この状況は，時間に依存しない摂動と時間に依存する摂動に対してこれまでの章の中で見いだされたこととよく似ている．この章では，黄金律を使って散乱理論の時間に依存する定式化を導くことにする．この方法をポテンシャル散乱と，より現実的な問題として原子による電子の散乱に適用する．この最後の問題から，**形状因子** (form factor) という，複雑な標的による散乱においてたいへんに有用な概念の導入が可能になる．

時間に依存するアプローチは，おそらく散乱理論への最も容易な入門法を提供するが，そればかりでなく広範な領域にわたって重要である．たとえば，これは量子場の理論を (そして一般に系統的な摂動展開を) ファインマン図形によって定式化するための出発点ともなる．しかしながら，これとは相補的な時間に依存しない散乱理論の定式化の方が最適になる場合が多々ある．その基本的な考え方を 11 章で導入する．

10.1 断　面　積

典型的な散乱実験 (scattering experiment) では，エネルギーがよく確定した粒子の平行に絞られた (collimated) ビームが標的に入射し，異なる方向に曲げられた粒子が，適切な検出器によって計測される．ここで，入射ビームの粒子密度は十分に低くて，粒子間の相互作用は無視できるものとする．さらに，十分に薄い標的が用いられており，入射粒子が標的内のいくつもの散乱中心と多重衝突することは無視できるとする．したがって，衝突過程には一つの入射粒子と一つの散乱中心のみが関与するとして扱ってよいことになる．

もし入射粒子や標的粒子が内部構造をもつなら，その内部状態が衝突の間に変化することがありうる．衝突の間に内部状態を変えないような場合は**弾性衝突** (elastic collision) とよばれる．たとえば，基底状態にある原子による電子の散乱の場合，弾性衝突では原子は基底状態にとどまっている．それに対して，**非弾性衝突** (inelastic collision) では，原子は励起状態に遷移する．当面，弾性衝突のみを扱うことにする．

ここで，散乱中心は入射粒子に比べて非常に質量が大きいとする．(たとえば，電子–原子散乱はこれに相当する．) この場合，衝突の過程で標的が受ける反跳 (recoil) は無視でき，弾性衝突においてはその過程で入射粒子の運動エネルギーは変化しない．このように，散乱中心が無限に重いと仮定したことは，適用範囲を強く制限することにはならない．というのは，有限質量の散乱中心の場合も容易に無限質量の場合に帰着できるからである．これは，古典力学におけるのと同様に，衝突の解析を全系 (入射粒子と散乱中心) の質量中心が静止している座標系で行うことによってなされる．この座標系においては，われわれの 2 体衝突問題は，実際の質量のかわりに換算質量に置き換わった質量をもつ入射粒子が，無限質量の散乱中心によってうける散乱の問題に帰着する (問題 1.5 参照)．

さてこれから質量 m で運動量 $\boldsymbol{p}$ をもった粒子が，座標原点 $\boldsymbol{r}=0$ に置かれた無限質量の散乱中心によってなされる弾性散乱を考えよう．散乱中心がなかったとすると，系は波数ベクトル (wave vector) $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{p}/m$ と流束 (flux) またはフラックス I をもつ平面波になっている．I は $\boldsymbol{k}$ に垂直な単位面積を単位時間に通過するビーム中の粒子数を表す．つまり，I はビームの流れの密度 (current density) である．散乱中心があ

ることにより粒子は曲げられる．波動の言葉を用いると，散乱粒子は，散乱中心から広がる球面外向波 (spherical outgoing wave) で表される．入射平面波の進行方向を，われわれの極座標 (r, θ, ϕ) の z 軸に選び，$\boldsymbol{p}$ がデカルト座標成分 $(0, 0, p)$ をもつようにする．散乱実験では，ある特定の方向にどのぐらいの数の粒子が単位時間あたりに散乱されてくるか，計数管 (counter) を $\boldsymbol{r}$ の位置に置いて計測する．つまり，計測器は，散乱中心から大きな距離 r で (θ, ϕ) の方向の位置に置くのである．もし計数管を，面積 $\mathrm{d}S$ をもつその開口面 (aperture) が $\boldsymbol{r}$ に垂直になるように置いたとすると，それは散乱中心に立体角 $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}S/r^2$ をもって対する (subtend) ことになる．立体角 $\mathrm{d}\Omega$ に単位時間に飛び込んでくる粒子の数を $n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ と書くことにしよう．つまり，$n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ は $\mathrm{d}S$ をよぎる粒子の流れである．

この量 $n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ の意味をはっきりさせておくことは重要である．われわれは，入射する単一エネルギーの粒子ビームを平面波で表した．つまり，無限に長い波列と無限に広い波面をもつものとして扱った．しかし，もちろん現実には，入射ビームの長さは有限で幅もまた有限である．(それを平面波として表現するのは非常によい近似である．というのは，これらの長さの程度は粒子のド・ブロイ波長に比べてきわめて大きいからである．) 前方には，この入射波と，散乱された粒子を表す球面外向波とがともに存在し，これらの間に干渉が起こる．前方からずれた方向では散乱粒子のみがやって来る．図 10.1 にこの様子の概要が描かれている．きわめて小角の散乱を除いて，散乱中心から十分に離れたところでは，散乱粒子のみが観測される．$n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ はこれらの散乱粒子の $\mathrm{d}\Omega$ の中への流れを表すのである．

明らかに，$\mathrm{d}S$ を通過する粒子の流れ $n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ は入射粒子の流束 I に比例する．もし後者を 2 倍にすれば，前者も 2 倍になる．散乱実験における計数結果を解釈するために，何らかの規格化が必要になる．規格化された量として適当なものは，**断面積** (cross-section) である．立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ への散乱の微分断面積は

$$\sigma(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega = \frac{n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega}{I} \tag{10.1}$$

で定義される．この定義から，「断面積」は面積の次元をもつことがわかる．

この式に示されているように，微分断面積は，散乱角 θ と散乱面を定義する角 ϕ の両者に依存する．多くの場合，これは θ のみに依存することになる．たとえば，球対称ポテンシャル $V(r)$ による粒子の散乱ではそうなる．この場合，系は入射波の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の方向に関して，つまり z 軸に関して軸対称であり，その結果散

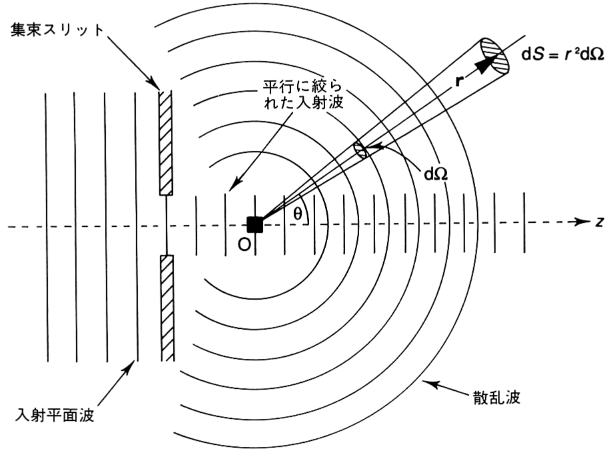


図 10.1 散乱の中心 O に入射する平面波の散乱の概念図．θ は散乱角．前方における標的の影と，平行に絞られた入射波のその端の近傍での回折は示されていない．

乱は ϕ には依存しなくなる．

微分断面積をすべての方向に関して積分することによって全断面積σ_{tot} を得ることができる．

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\sigma(\theta,\phi) \tag{10.2}$$

10.2 ポテンシャル散乱

ここではポテンシャル散乱について考えよう．つまり，原点に固定された散乱中心をポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ で表すことにする．10.3 節で，どのようにして複雑な標的 (たとえば電子–原子散乱における原子のような) が近似的にこのように記述できるかを学ぶ．こうすると弾性散乱のみが可能になる．われわれの目標はポテンシャル散乱における微分断面積を，時間に依存する 1 次の摂動論によって，計算することである．つまり，入射粒子を記述する状態から散乱粒子を記述する状態への遷移が，

ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ によって引き起こされると考える．始状態 (initial state) は，運動量 $\boldsymbol{p}=(0,0,p)$ をもった平面波に対応する．(θ,ϕ) の方向の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ への粒子の散乱に関しては，運動量 $\boldsymbol{p}'$ が，この (θ,ϕ) 方向の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の中を向き，大きさ $|\boldsymbol{p}'|=|\boldsymbol{p}|=p$ をもつような一群の終状態 (final state) のを考える必要がある．時間に依存する摂動論，特に黄金律 (9.46) を適用するために，この一群を構成する終状態の数を数え上げなければならない．つまり，われわれはまず，単位エネルギー間隔あたりの運動量固有状態の密度を見いださねばならない．

10.2.1 状 態 密 度

無限に広がった空間における粒子に対して，運動量固有状態は連続体を形成し，その状態密度を定義することはかなりの難題である．2.6.1 項において，この困難を回避するために，系を非常に大きいが有限の立方体の箱で取り囲み，粒子の波動関数に対して箱の壁のところで周期境界条件を課すとよいことを知った．この便法によって，運動量固有状態の連続スペクトルは，完全に離散的なスペクトルに転換され，

$$u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{L^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{10.3}$$

という固有状態で表される．ここで，L は箱の一辺の長さであり，運動量固有値は

$$\boldsymbol{p}=\frac{2\pi\hbar}{L}(n_1,n_2,n_3)\qquad(n_1,n_2,n_3=0,\pm1,\pm2,\ldots) \tag{10.4}$$

で与えられる．[この結果のために式 (2.105) および (2.106) を参照せよ．]

運動量空間を導入し，運動量の成分 (p_x,p_y,p_z) がその直交座標をなすようにしよう．任意の運動量ベクトル $\boldsymbol{p}$ は，この空間の中の 1 点で表示され，運動量固有値 (10.4) は，この空間の中で格子間隔が $2\pi\hbar/L$ の立方格子を形成する．これから格子点あたり，すなわち状態あたりの運動量空間の体積は $(2\pi\hbar/L)^3$ となり，運動量空間における体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ の中にある状態数は

$$\rho(\boldsymbol{p})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \tag{10.5}$$

であることがわかる．球極座標 (p,θ,ϕ) では，運動量空間における体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ は

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=p^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega=p^2\,\mathrm{d}p\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi \tag{10.6}$$

となり，

$$\rho(\boldsymbol{p})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3p^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega \tag{10.7}$$

は，運動量が (θ, ϕ) の方向の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ の中にあり，その大きさが $(p, p+\mathrm{d}p)$ の区間にあるような状態の数である．

式 (10.7) は運動量空間における状態密度を与える．われわれはむしろ，単位エネルギーあたりの状態密度 $\rho(E_p)$ を必要としている．ここで

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \tag{10.8}$$

は入射粒子のエネルギーである．もし運動量の区間 $p \leq |\boldsymbol{p}| \leq p + \mathrm{d}p$ がエネルギー範囲 $(E_p, E_p + \mathrm{d}E_p)$ に対応しているなら，

$$\rho(E_p)\,\mathrm{d}E_p = \rho(\boldsymbol{p})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega \tag{10.9}$$

は，エネルギーが区間 $(E_p, E_p + \mathrm{d}E_p)$ の中にあり，また運動量 $\boldsymbol{p}$ の向きが (θ, ϕ) の方向の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の中にあるような状態の数である．式 (10.8) と式 (10.9) より，単位エネルギーあたりの状態密度は

$$\rho(E_p) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 pm\,\mathrm{d}\Omega \tag{10.10}$$

となる．

10.2.2 ボルン近似

それでは，ここでポテンシャル散乱問題における微分断面積を導くことにしよう．われわれは，運動量 $\boldsymbol{p} = (0, 0, p)$ をもった始状態から，大きさが $|\boldsymbol{p}'| = |\boldsymbol{p}| = p$ で方向が (θ, ϕ) 付近の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の範囲にあるような運動量 $\boldsymbol{p}'$ をもった一群の終状態への遷移を考える．粒子が $\mathrm{d}\Omega$ へ散乱される単位時間あたりの遷移確率は，黄金律 (9.46) と状態密度 (10.10) を組み合わせることによって見いだせる．このようにして，単位時間に $\mathrm{d}\Omega$ へ散乱される粒子数 $n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega$ として

$$\begin{aligned} n(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega &= \frac{2\pi}{\hbar}\left[|\langle u_{\boldsymbol{p}'}|V(\boldsymbol{r})|u_{\boldsymbol{p}}\rangle|^2 \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p'm\,\mathrm{d}\Omega\right]_{p'=p} \\ &= \frac{\mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar^2)^2}\frac{pm}{L^3}\left[\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}V(\boldsymbol{r})\right|^2\right]_{p'=p} \end{aligned} \tag{10.11}$$

が得られる．この表式の評価のさいに $p' = p$ とおいたのは，式 (9.46) における条件 $E_p = E_i$ に対応する．

次に入射流束 (incident flux) I を計算しよう．波動関数 (10.3) は体積 L^3 に 1 粒子という密度を表している．入射粒子の速度は p/m なので，p/m の体積分のビー

ムが単位時間に $\boldsymbol{p}$ に垂直な単位面積をよぎることになる．したがって

$$I = (p/m)/L^3 \tag{10.12}$$

である．

最後の二つの式を，式 (10.1) に代入することによって，(θ, ϕ) の方向の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ の中に散乱される微分断面積として

$$\sigma(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\Omega \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left[\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} V(\boldsymbol{r})\right|^2\right]_{p'=p} \tag{10.13}$$

が得られる．

ここで，まず第一にこの結果が規格化の体積 L^3 にはよらないことに注意しよう．これは，2.6.1 項で議論したように基本的に要求されることである．つまり，物理的に意味のある断面積のような量は，系よりもはるかに大きな規格化の体積に依存してはならないのである．

式 (10.13) はわれわれの基本的な結果である．それは，1 次の摂動論で計算したポテンシャル散乱における微分断面積である．これは，最初に，Max Born によって導かれたので，**ボルン近似**として知られている．これには，他の 1 次の摂動論による結果と同様にたいへん簡単であるという長所があるが，同時にその適用範囲もまたかなり制限される．空間的な 1 次元の広がりが a 程度でその平均の強度が V_0 程度のポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ に対して，ボルン近似は

$$V_0 a \ll \hbar v \tag{10.14}$$

のときに妥当となる．ここで，v は入射粒子の速度である．(この結果は 11.3.1 項で導かれる．) したがって，ボルン近似は高エネルギー近似であり，衝突する粒子のエネルギーが増加するほどよい結果をもたらす．

式 (10.13) 中の行列要素は

$$\tilde{V}(\boldsymbol{K}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} V(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{10.15}$$

と書くことができる．ここで $\hbar\boldsymbol{K}$ は衝突における運動量移行 (momentum transfer)

$$\hbar\boldsymbol{K} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}' \tag{10.16}$$

である．このように，ボルン近似での断面積は散乱ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ のフーリエ変換 $\tilde{V}(\boldsymbol{K})$ のみに依存する．

中心力ポテンシャル $V(r)$ に対しては，式 (10.15) は簡単になる．運動量移行ベクトル $\hbar\boldsymbol{K}$ が極軸になるような極座標の角度を α, β とする．これらの座標を用い

ると，ベクトル $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{K}$ のデカルト座標成分はそれぞれ $(r\sin\alpha\cos\beta,\ r\sin\alpha\sin\beta,\ r\cos\alpha)$ および $(0,0,K)$ となり，したがって，

$$\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r} = Kr\cos\alpha$$

である．行列要素 (10.15) は，したがって

$$\begin{aligned}\tilde{V}(K) &= \int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r V(r)\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\beta\int_0^\pi \sin\alpha\,\mathrm{d}\alpha \mathrm{e}^{\mathrm{i}Kr\cos\alpha}\\ &= \frac{4\pi}{K}\int_0^\infty V(r)\sin(Kr)r\,\mathrm{d}r \end{aligned}\tag{10.17}$$

となる．この最後の表式から，中心力ポテンシャル $V(r)$ に対しては，フーリエ変換 $\tilde{V}$ は $K=|\boldsymbol{K}|$ のみの関数であることがわかる*．われわれはこの結果を予想して式 (10.17) の左辺で $\tilde{V}(K)$ と書いていた．同様に，微分断面積もやはり中心力ポテンシャルに対しては K のみに依存する．ここで，

$$(\hbar\boldsymbol{K})^2 = (\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')^2 = 2p^2(1-\cos\theta) = 4p^2\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{10.18a}$$

つまり

$$\hbar K = 2p\sin\frac{\theta}{2} \tag{10.18b}$$

なので，中心力ポテンシャルに対する微分断面積は，$p\sin(\theta/2)$ の組合せを通じてのみ散乱角 θ と入射粒子の運動量 p に依存する．この結果は一般には成り立たず，ボルン近似のときにのみ成り立つ．これはボルン近似の妥当性をテストするのに使うことができる．

10.2.3 遮蔽されたクーロン・ポテンシャルによる散乱

この節を簡単な例で締めくくろう．ボルン近似によって，ポテンシャル

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\mathrm{e}^{-\mu r} \tag{10.19}$$

による質量 m の粒子の散乱を扱う．

このポテンシャルは**湯川ポテンシャル** (Yukawa potential) または遮蔽(しゃへい)されたクーロン・ポテンシャル (screened Coulomb potential) として知られている．パラメター $1/\mu$ は遮蔽の距離を特徴づける長さである．この散乱の問題は，電子–原子散乱を極

* これは，式 (10.15) からも直接見ることができる．中心力ポテンシャル $V(r)$ に対して，式 (10.15) の右辺は回転のもとで不変であり，$\boldsymbol{K}$ の関数でこのような性質をもつものは $K=|\boldsymbol{K}|$ のみの関数である．

度に簡単に記述したものと考えることもできる．$r \ll 1/\mu$ で，すなわち衝突する電子が十分深く原子の内部に入り込んだとき，それは原子核の全電荷 Ze によるクーロン場を感じる．遠方で，つまり $1/\mu$ と同程度か，あるいはもっと大きな距離 r においては，入射電子は原子核の周囲にある原子中の電子で遮蔽された弱い場のみを感じる．

式 (10.19) を (10.17) に代入すると，遮蔽されたクーロン・ポテンシャルのフーリエ変換

$$\tilde{V}(K) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\frac{\mathrm{e}^{-\mu r}}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{-Ze^2}{\varepsilon_0(K^2+\mu^2)} \tag{10.20}$$

が得られ，これから，式 (10.13) により単位立体角あたりの微分断面積として

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \left(\frac{mZe^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{(K^2+\mu^2)^2} \\ &= \left(\frac{mZe^2}{2\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{[4p^2\sin^2(\frac{1}{2}\theta)+\hbar^2\mu^2]^2}\end{aligned} \tag{10.21}$$

が得られる．ここで K として式 (10.18b) の式を代入した．式 (10.21) より全断面積 (10.2) を容易に求めることができる (問題 10.1 参照)．

大きな運動量移行 $\hbar K = 2p\sin(\frac{1}{2}\theta) \gg \hbar\mu$ に対しは，式 (10.21) で K^2 に比べて μ^2 を無視することができる．この式で $\mu = 0$ とおいたものは

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 mv^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\frac{1}{2}\theta)} \tag{10.22}$$

に帰着する．ここで $v = p/m$ は電子の速度である．$\mu = 0$ の極限の場合には，純粋のクーロン・ポテンシャル $-Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$ による散乱になる．大きな運動量移行がある場合は，電子は原子の内部深くに侵入し，原子核の遮蔽されていない電荷を見ているに違いない．式 (10.22) はクーロン散乱に対する Rutherford の名高い公式である．Rutherford は古典力学によってこの公式を導いた．われわれは，量子力学とボルン近似を用いて**同じ**結果を得た．さらに不思議なことに，**ラザフォードの公式** (10.22) は，クーロン散乱に対する厳密な量子力学的な結果とも一致することが示される*．

クーロン微分断面積 (10.22) は，前方 $\theta = 0$ で発散する．これはクーロン・ポテンシャルが長距離ポテンシャルであり距離とともにゆっくりとしか減少しないことによる．そのため，電子は散乱中心からかなり遠く離れた距離を通過するときもわ

* 導出は，たとえば Davydov, pp. 400–404, あるいは Merzbacher, pp. 245–250 を参照．

ずかながら曲げられることになる．現実には，純粋のクーロン散乱を取り扱うことはありえない．常に何らかの遮蔽の機構が働き，断面積は発散しないのである．

★10.3 高エネルギーでの電子–原子散乱

前節の結果は複雑な標的による粒子の散乱の場合に容易に一般化できる．このことを示すために，この節では原子による電子の散乱に対するボルン近似を導出する．

電子–原子系の全ハミルトニアンを

$$H = H_0 + V \tag{10.23}$$

と書く．ここで

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + H_{\mathrm{A}}, \qquad V = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \sum_{j=1}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|} \tag{10.24}$$

である．H_0 は入射電子の運動エネルギー演算子に加え，原子番号が Z の標的原子のハミルトニアン H_{A} からなり，[H_{A} のあらわな形は式 (4.23) で示した]，V は入射電子と標的原子との間の静電相互作用である．われわれは V を，H_0 の固有状態の間に遷移を引き起こす摂動として取り扱う．H_{A} の規格化された固有状態と対応する固有値を，それぞれ

$$|a\rangle = \phi_a(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_Z) \quad \text{および} \quad \varepsilon_a \quad (a = 1, 2, \ldots) \tag{10.25}$$

と書くことにする．ϕ_a を書くさいに電子のスピン変数をあらわに示さないことにする．

以下では，電子の運動量が $\boldsymbol{p}$ から $\boldsymbol{p}'$ に変化し，原子の状態が $|a\rangle$ から $|b\rangle$ に遷移するような電子–原子衝突を考える．通常 $|a\rangle$ は標的原子の基底状態である．もし原子の状態が変化しなければ，$|b\rangle = |a\rangle$ であり，$p' = p$ (ここで $p = |\boldsymbol{p}|$ など) の弾性散乱を扱っていることになる．$|a\rangle$ と $|b\rangle$ が違う状態である場合は，通常は $\varepsilon_b \neq \varepsilon_a$ であって非弾性衝突に対応する．散乱された電子の運動量の大きさ p' は，エネルギー保存則

$$E_b \equiv \frac{p'^2}{2m} + \varepsilon_b = E_a \equiv \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_a \tag{10.26}$$

から決まる．[E_a と E_b は始状態と終状態における系 (原子と入射電子を合わせたもの) のエネルギーである．] ここではイオン化の過程は考えないことにするので，$|a\rangle$ も $|b\rangle$ も原子の束縛状態である．

いま考察している遷移に対して，始状態と終状態はそれぞれ

$$|a,\boldsymbol{p}\rangle = |a\rangle \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}}{L^{3/2}}, \qquad |b,\boldsymbol{p}'\rangle = |b\rangle \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}}{L^{3/2}} \tag{10.27}$$

で与えられる．ここでもまた，運動量固有状態に対して，体積 L^3 の立方体による箱の規格化を用いることにする．

4.4 節における議論により，多電子系の波動関数は反対称でなければならない．波動関数 (10.27) は，(原子の波動関数自身は反対称化されているにしても) 入射する電子の座標と原子中の電子の座標の入れ換えに関しては，反対称化されていない．もし仮に，入射電子と原子中電子の区別が可能になるようなラベル (label) づけがなされていたとすると，次の 2 種類の過程が区別できることになる.「直接」過程では入射電子と散乱電子のラベルが同じであり,「交換」散乱では入射電子と原子中電子のうちの一つとの間で入れ換えが起こる．同一粒子に対しては，このような区別は不可能である．よって本当は，(10.27) のかわりに適切に反対称化された波動関数を用いる必要があり，そのため，われわれの扱いの中では無視されている交換効果が生じることになる．ボルン近似が適用できるような高いエネルギーでは，このような交換効果は無視しうることが示される．つまり，高速の電子は，衝突のさいにその自己同一性を保持するかのようである．さらに，加えてわれわれはスピンによる効果はすべて無視することになる．

黄金律 (9.46) を適用するには，終状態密度が必要になる．これは 10.2.1 項でしたのと同様に得ることができる．遷移

$$|a,\boldsymbol{p}\rangle \to |b,\boldsymbol{p}'\rangle$$

に対して，$\boldsymbol{p}'$ が (θ,ϕ) の付近の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の中にある方向をもち，式 (10.26) で与えられる大きさ p' をもつとすると，式 (10.10) のかわりに

$$\rho(E_b) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p' m\,\mathrm{d}\Omega \tag{10.28}$$

が見いだされる．この結果を黄金律 (9.46) において用いると，原子遷移 $|a\rangle \to |b\rangle$ を伴いながら $\mathrm{d}\Omega$ に散乱される電子の数は，単位時間あたり

$$n_{ba}(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = \frac{2\pi}{\hbar}\left[|\langle b,\boldsymbol{p}'|V|a,\boldsymbol{p}\rangle|^2 \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p' m\,\mathrm{d}\Omega\right]_{E_b=E_a} \tag{10.29}$$

となる．入射電子の流束は，前と同様に式 (10.12) で与えられ，

$$I = (p/m)/L^3 \tag{10.30}$$

となる．この最後の二つの式を組み合わせると，電子が (θ,ϕ) の方向の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の中に散乱され，同時に原子遷移 $|a\rangle \to |b\rangle$ を伴う場合の微分断面積として

$$\begin{aligned}\sigma_{ba}(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega &= n_{ba}(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega/I \\ &= \mathrm{d}\Omega\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\frac{p'}{p}\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}U_{ba}(\boldsymbol{r})\right|^2\end{aligned} \tag{10.31}$$

が得られる．ここで，$\hbar\boldsymbol{K} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}'$ であり，また

$$U_{ba}(\boldsymbol{r}) = \langle b|V|a\rangle \tag{10.32}$$

と書き，行列要素 $\langle b|V|A\rangle$ が $\boldsymbol{r}$だけの関数であることを明示した．式 (10.31) は，その前の式 (10.29) と同様に，$E_b = E_a$ として計算しなければならない．すなわち，式 (10.26) で与えられる p' を用いるということである．式 (10.31) の中，および以下ではそのように常に仮定されている．

さて次に行列要素 (10.32) を計算しなければならない．V の定義 (10.24) を用いて

$$U_{ba}(\boldsymbol{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\delta_{ba} + U'_{ba}(\boldsymbol{r}) \tag{10.33}$$

と書くが，ここで er

$$\begin{aligned}U'_{ba}(\boldsymbol{r}) &= \left\langle b\left|\sum_{j=1}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}\right|a\right\rangle \\ &= \int \phi_b^*(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\left[\sum_{j=1}^{Z}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}\right]\prod_{k=1}^{Z}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_k \\ &= \sum_{j=1}^{Z}\int \phi_b^*(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}\prod_{k=1}^{Z}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_k\end{aligned} \tag{10.34}$$

である．この最後の表式の各多重積分の中で，積分変数 $\boldsymbol{r}_j$ の読み換えを行って，$\boldsymbol{r}_j$ のかわりに $\boldsymbol{s}$ と書くことにすると，式 (10.34) は

$$U'_{ba}(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\rho_{ba}(\boldsymbol{s}) \tag{10.35}$$

となる．ここで

$$\begin{aligned}\rho_{ba}(\boldsymbol{s}) = \sum_{j=1}^{Z}\int &\phi_b^*(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_{j-1},\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}_{j+1},\ldots,\boldsymbol{r}_Z) \\ &\times\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_{j-1},\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}_{j+1},\ldots,\boldsymbol{r}_Z)\prod_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{Z}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_k\end{aligned} \tag{10.36}$$

である．式 (10.33) と式 (10.35) を組み合わせると

$$U_{ba}(\boldsymbol{r}) = \langle b|V|a\rangle = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\delta_{ba} + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\rho_{ba}(\boldsymbol{s}) \tag{10.37}$$

となる．

断面積 (10.31) の計算を完成する前に，原子の状態が $|a\rangle$ にとどまるような電子の弾性散乱，つまり $|b\rangle = |a\rangle$ および $p' = p$ の散乱を考えよう．このとき断面積 (10.31) は，(σ_{aa} のかわりに σ_a と書くことにすると)

$$\sigma_a(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\Omega\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}U_{aa}(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{10.38}$$

となる．この式を (10.13) と比較すると，式 (10.38) はポテンシャル

$$U_{aa}(\boldsymbol{r}) = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\rho_a(\boldsymbol{s}) \tag{10.39}$$

のもとでのポテンシャル散乱の断面積に他ならないことがわかる．ここで

$$\rho_a(\boldsymbol{s}) = \rho_{aa}(\boldsymbol{s}) = \sum_{j=1}^{Z}\int |\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_{j-1},\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}_{j+1},\ldots,\boldsymbol{r}_Z)|^2 \prod_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{Z}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_k \tag{10.40}$$

である．この式から簡単な解釈が可能である．$\rho_a(\boldsymbol{s})$ は状態 $|a\rangle$ にある原子中の電子密度なのである*．したがって，$U_{aa}(\boldsymbol{r})$ は，状態 $|a\rangle$ にある原子の場の中での，つまり，点状の原子核電荷 Ze と原子中の電子密度 $\rho_a(\boldsymbol{r})$ による，入射電子に対する静電ポテンシャルである．式 (10.38) は，このポテンシャルのもとでの弾性散乱の断面積になっている．実際，(10.38) の結果を，このようにして推論することもできたはずである．この記述によると，入射電子は，原子中の電子が $|a\rangle$ の状態に「凍りついた」(frozen) ものを見ることになる．これは，1 次の摂動論を用いたことでもたらされた過度の簡単化である．現実には，入射電子は原子中電子の分布をゆがめる．速い入射粒子に対しては，原子中で比較的ゆっくりと運動している電子は，入射粒子がその近くを通過する短い間に，その分布を追随させることはできない．だから，高エネルギーの散乱では原子中電子の分布のゆがみは小さく，無視できるのである．

* このことは式 (10.40) から容易に見てとれる．

$$\int |\phi_a(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)|^2 \prod_{k=2}^{Z}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_k$$

という項は，波動関数 $\phi_a(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_Z)$ で 1 とラベルづけされた電子が $\boldsymbol{s}$ におり，他のラベルをもつ電子がどこにいてもよいという確率密度を表す．したがって，(10.40) の右辺は，ラベル 1 の電子が $\boldsymbol{s}$ にいる密度，ラベル 2 の電子が $\boldsymbol{s}$ にいる密度，などの確率密度の和になっている．

散乱断面積 (10.31) の計算を完成させるために，式 (10.37) で定義された $U_{ba}(\boldsymbol{r})$ のフーリエ変換が必要になる．式 (10.20) で $\mu \to 0$ の極限をとると，

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{1}{r} = \frac{4\pi}{K^2} \tag{10.41}$$

が得られるので，$U_{ba}(\boldsymbol{r})$ の第 1 項のフーリエ変換として，ただちに

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\delta_{ba} = \frac{-Ze^2}{\varepsilon_0 K^2}\delta_{ba} \tag{10.42}$$

が得られる．

$U_{ba}(\boldsymbol{r})$ の第 2 項，つまり式 (10.35) で定義される $U'_{ba}(\boldsymbol{r})$ のフーリエ変換は，

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} U'_{ba}(\boldsymbol{r}) &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\rho_{ba}(\boldsymbol{s}) \\ &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\rho_{ba}(\boldsymbol{s}) J \end{aligned} \tag{10.43}$$

となる．ここで，

$$J = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \tag{10.44}$$

この積分において，積分変数を $\boldsymbol{r}$ から $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{s}$ に変換すると，

$$J = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{u} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{s})}}{u} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{s}}\frac{4\pi}{K^2} \tag{10.45}$$

となり，したがって，式 (10.43) は

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} U'_{ba}(\boldsymbol{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 K^2} F_{ba}(\boldsymbol{K}) \tag{10.46}$$

となる．ここで

$$F_{ba}(\boldsymbol{K}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{s}} \rho_{ba}(\boldsymbol{s}) \tag{10.47}$$

である．式 (10.33),(10.42) および (10.46) より，

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} U_{ba}(\boldsymbol{r}) = \frac{-e^2}{\varepsilon_0 K^2}[Z\delta_{ba} - F_{ba}(\boldsymbol{K})] \tag{10.48}$$

が得られる．この表式を式 (10.31) に代入することにより，ボルン近似での微分断面積の最終的な結果が得られる．

$$\sigma_{ba}(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\Omega \left(\frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2K^2}\right)^2 \frac{p'}{p}|Z\delta_{ba} - F_{ba}(\boldsymbol{K})|^2 \tag{10.49}$$

この式は，$\varepsilon_b \neq \varepsilon_a$ の場合には非弾性散乱に対する断面積を与え，$|b\rangle = |a\rangle$ の場合には (したがって $p' = p$ のときには) 弾性散乱に対する断面積を与える．

弾性散乱の場合に，式 (10.47) は

$$F_a(\boldsymbol{K}) \equiv F_{aa}(\boldsymbol{K}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}} \rho_a(\boldsymbol{r}) \tag{10.50}$$

となる．$F_a(\boldsymbol{K})$ は，状態 $|a\rangle$ でのにおける原子形状因子として知られている．これは，状態 $|a\rangle$ における電子密度 $\rho_a(\boldsymbol{r})$ のフーリエ変換そのものである．状態 $|a\rangle$ が確定したパリティをもつ状態だと仮定しよう．そうすると，式 (10.40) より

$$\rho_a(-\boldsymbol{r}) = \rho_a(\boldsymbol{r}) \tag{10.51}$$

となり，式 (10.50) より $F_a(\boldsymbol{K})$ は実数となる．弾性散乱断面積に対するボルン近似の表式 (10.49) は，結局

$$\sigma_a(\theta, \phi)\,\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\Omega \left(\frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2K^2}\right)^2 [Z - F_a(\boldsymbol{K})]^2 \tag{10.52}$$

と書ける．式 (10.50) と (10.52) により，断面積は形状因子を通じて電子密度に関係することがわかる．この因子は，他の状況においても散乱断面積を複雑な標的の粒子密度や電荷密度に結びつける有用な役割を果たす．たとえば，原子核や核子による電子の散乱によって，これらの粒子内部の電荷分布をしらべるような場合である．これには非常に高いエネルギーの電子が必要になる．上での取扱いは，このような相対論的なエネルギーに適用できるように一般化することができる．これによって細部に変更が生じるが，基本的な様相はまったく変わらない．つまり，断面積は標的の電荷分布の形状因子の大きさの 2 乗に比例する．

最後に，弾性散乱断面積 (10.52) の二つの極端な場合について議論しよう．

(i) 非常に大きな K の値について考えよう．つまり，R を電荷密度 $\rho_a(\boldsymbol{r})$ の分布の半径として，$KR \gg 1$ であるとする．このとき形状因子 $F_a(\boldsymbol{K})$ は非常に小さくなる．というのは，式 (10.50) の指数因子は $\rho_a(\boldsymbol{r})$ の空間的な変動に比べてたいへん急激に振動するようになるからである．したがって，

$$|F_a(\boldsymbol{K})| = \left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\rho_a(\boldsymbol{r})\right| \ll \left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})\right| = Z \tag{10.53}$$

となり，式 (10.52) で $F_a(\boldsymbol{K})$ を Z に比べて無視することができ，結局これはラザフォードの散乱の公式 (10.22) に帰着する．これは予期された通りである．大きな運動量移行が引き起こされるには，入射粒子は原子の内部深くに侵入しなければならず，そこでは原子中電子による遮蔽が効かなくなっている．

(ii) 小角の散乱に対しては，式 (10.18b) の $\hbar K = 2p\sin(\frac{1}{2}\theta)$ により，ボルン近似が妥当であるような高いエネルギーに対しても，K は小さな値でありうる．この場合には，式 (10.50) の指数を K のべきで展開する．$\boldsymbol{K}$ の方向を z 軸にとり，

$\boldsymbol{K}=(0,0,K)$ とすると，$\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})=\exp(\mathrm{i}Kz)$ であり，式 (10.50) は

$$F_a(\boldsymbol{K})=\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})+\mathrm{i}K\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})z+\frac{1}{2}(\mathrm{i}K)^2\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})z^2+\cdots \quad (10.54)$$

となる．この級数で，初項は Z である．K に関して 1 次の項は状態 $|a\rangle$ が確定したパリティをもつという仮定によってゼロになる．同じ理由から，展開の奇数次の項はすべてゼロになる．したがって，

$$F_a(\boldsymbol{K})=Z-\frac{1}{2}K^2\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})z^2+O(K^4)+\cdots \quad (10.55)$$

となる．ここで $O(K^4)$ は展開の次の項であり K^4 のオーダーである．式 (10.55) を式 (10.52) に代入することにより，小角散乱に対するボルン近似の断面積として

$$\sigma_a(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}\Omega\left(\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2\left[\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})z^2+O(K^2)\right]^2 \quad (10.56)$$

が得られる．この公式から，$K=0$ に対して，すなわち前方 $\theta=0$ に対して，微分断面積は有限である．これは，クーロン散乱のときの発散と対比される．原子核はここでは原子中電子によって遮蔽されている．さらに，小さな K に対して，すなわち小角散乱のとき，断面積は角度に依存しない．球対称の原子状態に対しては，ρ_a は r のみに依存するので，

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\rho_a(\boldsymbol{r})z^2=\frac{1}{3}\overline{r^2} \quad (10.57)$$

となり，形状因子や微分断面積は電荷分布の平均 2 乗半径 (mean-square-radius) のみに依存することになる．

問　題

10.1 遮蔽されたクーロン・ポテンシャル (10.19) による質量 m の粒子の散乱に対して，ボルン近似を用いて断面積を導け．

10.2 ポテンシャル

$$V(r)=V_0\mathrm{e}^{-ar}$$

による質量 m の粒子の散乱の微分断面積を，ボルン近似を用いて求めよ．

10.3 原子水素による電子の弾性散乱の微分および全断面積を，基底状態でボルン近似を用いて求めよ．

10.4 電子–ヘリウム弾性散乱の場合のボルン近似の微分および全断面積を導け．ヘリウム原子は，波動関数

$$\psi(r_1,r_2)=\frac{1}{\pi b^3}\mathrm{e}^{-(r_1+r_2)/b} \quad (10.58)$$

で記述される「凍りついた (frozen)」基底状態にあるとして扱ってよい．ここで，$b = \frac{16}{27}a_0$ である．[波動関数 (10.58) は，ヘリウムの基底状態波動関数の簡単な変分法による近似として 8.2.2 項で得られたものである．]

10.5 原子水素による電子の非弾性散乱の微分断面積を，水素原子が基底状態から (2s) 状態に励起される場合に，ボルン近似を用いた式を導け．

11

散乱 II — 時間に依存しないアプローチ

この章では，時間に依存しない散乱理論の基本概念を導入しよう．このアプローチは，衝突現象の解析と計算的な扱いのどちらにとって重要なものである．ここではポテンシャル散乱のみを考察するが，この理論はもちろん実際のより複雑な現実的な状況に適用することができる．

11.1 散 乱 振 幅

以下ではポテンシャル散乱を考えよう．すなわち，質量 m の粒子が，ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ で表される固定された散乱中心に入射する場合を考える．散乱中心がなければ，エネルギー E をもち，z 方向に進行する入射粒子は，平面波

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \tag{11.1}$$

で表される．ここで，波数 k は

$$k = (2mE/\hbar^2)^{1/2} \tag{11.2}$$

で与えられ，$\psi_0(\boldsymbol{r})$ は単位体積あたり 1 粒子という規格化がなされている．$\psi_0(\boldsymbol{r})$ は自由粒子のシュレーディンガー方程式

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_0(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{11.3}$$

の解である．

ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ が存在すると，波動関数 $\psi_0(\boldsymbol{r})$ は変形を受ける．粒子を記述する波動関数は，今度は，シュレーディンガー方程式

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{11.4}$$

の解であり，適切な境界条件を満足している．それは，

$$\psi(\boldsymbol{r}) \to \psi_0(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \qquad [V(\boldsymbol{r}) \to 0 \text{ のとき}] \tag{11.5}$$

のようなものである．すなわち，ポテンシャルの強度が減少するにつれ，解 $\psi(\boldsymbol{r})$ は平面波 $\psi_0(\boldsymbol{r})$ に移行していく．次に，われわれは，入射平面波 $\psi_0(\boldsymbol{r})$ が散乱外向波とともにあることを表す解を必要とする．以下では $V(\boldsymbol{r})$ は短距離ポテンシャルであると仮定しよう．もっと正確にいうと，これは，有限の到達距離 a をもっている [すなわち $r > a$ に対して $V(\boldsymbol{r}) = 0$] か，または，十分に急激にゼロに近づき，すべての方向に対して

$$rV(\boldsymbol{r}) \to 0 \qquad (r \to \infty \text{ のとき}) \tag{11.6}$$

となるか，のいずれかであるとする*．次の節で，この条件を満たすポテンシャルに対しては，シュレーディンガー方程式 (11.4) は，

$$\frac{1}{r}\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kr} f(\theta, \phi) \qquad (r \to \infty \text{ のとき}) \tag{11.7}$$

の形の解をもつことを示す．この形の波動関数は，$\boldsymbol{r} = 0$ を中心とする球面波を表す．正の指数は外向波 (outgoing wave) に対応し，負の指数は内向波 (ingoing wave) に対応している．このことをしらべるために，流れの密度 $\boldsymbol{j}$ の動径方向の成分を計算しよう．波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ に対して，これは次のように定義される (問題 1.6 参照).

$$\boldsymbol{j} = \frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \tag{11.8}$$

ので，外向きの動径成分は

$$j_r = \frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial r}\right) \tag{11.9}$$

で与えられる．波動関数 (11.7) では，この表式から動径方向の流れの密度として

$$j_r = \pm \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \phi)|^2 \frac{1}{r^2} \tag{11.10}$$

が出てくる．これは式 (11.7) での球面外向波と内向波という解釈を正当化する．

われわれの散乱問題においては，平面入射波 (11.1) に加えて散乱外向波を含むような波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ を必要とする．すなわち，

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} f(\theta, \phi) \qquad (r \to \infty \text{ のとき}) \tag{11.11}$$

という漸近形をもつ．$f(\theta, \phi)$ を散乱振幅 (scattering amplitude) とよぶ．

---

* クーロン・ポテンシャル $1/r$ に対しては，この条件は満足されておらず，したがって以下の解析は適用できない．クーロン散乱問題に対して厳密な解析的な解を求めることは可能である．これに関しては，たとえば，Davydov, section 100，または Schiff, section 21 を参照．

式 (11.11) より断面積は容易に見いだされる．(θ,ϕ) 方向の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ の中に，単位時間あたりに散乱される粒子の数 $n(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega$ は

$$n(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = j_r r^2\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\hbar k}{m}|f(\theta,\phi)|^2\,\mathrm{d}\Omega \tag{11.12}$$

で与えられる．ここで j_r は散乱粒子のみを参照する．すなわち，式 (11.11) の右辺の第 2 項のみが関係する*．単位体積あたり 1 粒子に規格化された入射波 (11.1) では，入射流束 I は $\hbar k/m$ に等しい [式 (10.12) と比較せよ]．したがって，微分断面積 (10.1) は

$$\sigma(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = |f(\theta,\phi)|^2\,\mathrm{d}\Omega \tag{11.13}$$

となる．10.1 節の最後で議論したように，入射粒子の進行方向に関して軸対称のポテンシャルに対しては，散乱は ϕ には依存しない．したがって，散乱振幅と散乱断面積は θ(およびエネルギー) のみの関数となる．

$$\sigma(\theta)\,\mathrm{d}\Omega = |f(\theta)|^2\,\mathrm{d}\Omega \tag{11.14}$$

式 (11.13) と式 (11.14) は厳密である．式 (11.13) を，時間に依存する摂動論によって導かれたボルン近似の断面積 (10.13) と比較すると，後者は，散乱振幅に対するボルン近似の大きさのみを与えており，その位相を与えていないことに気づく．散乱振幅に対するボルン近似による完全な表現は

$$f_{\mathrm{BA}}(\theta,\phi) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r}) \tag{11.15}$$

で与えられる．ここで，$\boldsymbol{K} = (\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')/\hbar$, 式 (10.16)，および $p' = p$ である．この結果を導くために，まずはじめに，11.2 節で，散乱振幅 $f(\theta,\phi)$ の厳密な表式が，散乱問題に対するシュレーディンガー方程式の厳密な解 $\psi(\boldsymbol{r})$ によってどう表現されるかを導こう．この $f(\theta,\phi)$ に対する厳密な表式から，ボルン近似の結果 (11.15) を 11.3 節で導くことにする．

11.2 ポテンシャル散乱に対する積分方程式

前節で見たように，ポテンシャル散乱の問題を解くことは，(11.5) と (11.11) の境界条件を満たすような波動関数によってシュレーディンガー方程式 (11.4) を解くこ

* 10.1 節で議論したように，散乱粒子は，通常，前方からずれた，散乱粒子のみが存在する領域で観測される．

とと結局は同じである．この節では，この問題をいかにして積分方程式に変換するかを示す．この定式化のたいへん優れた点は，積分方程式でははじめから境界条件 (11.5) と (11.11) を組み込んだ形になっていることである．そのため，これは摂動展開や変分法などの種々の近似法の出発点としても利用しやすいものになっている．

まず手始めに，読者にとってよりなじみの深いと思われる問題を解いてみよう．すなわち，電荷の密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ による静電ポテンシャル $\psi(\boldsymbol{r})$ を求めてみよう．$\psi(\boldsymbol{r})$ はポアッソン方程式

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\rho(\boldsymbol{r}) \tag{11.16}$$

の解である*．点 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{s}$ に置かれた単位点電荷を考えると，式 (11.16) は

$$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}) \tag{11.17}$$

となる．ここで，$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})$ は 3 次元のディラックのデルタ関数であり，2.6.2 項で定義した†．式 (11.17) の解はクーロン・ポテンシャル

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \tag{11.20}$$

である．電荷分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ によるポテンシャルを求めるために，式 (11.16) にもどろう．この方程式は線形なので，これから生成されるポテンシャルは，異なる体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}$ 中の個々の電荷要素 $\rho(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}$ によるポテンシャルの重ね合せになっているはずである．すなわち，

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \int\frac{1}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\rho(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \tag{11.21}$$

である．ここで，積分は全空間にわたってなされる．

---

* ポアッソン方程式とその解については，たとえば Grant and Phillips, section 3.1 参照．

† 2.6.2 項をとばした読者のために，ここで当面必要な $\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})$ の基本的な性質について簡単に再述しておこう．これは次のように定義される．

(i)
$$\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}) = 0 \qquad (\boldsymbol{r}\neq\boldsymbol{s}) \tag{11.18a}$$

(ii) $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}$ で次のように $\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})\to\infty$ になる．その内部に $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{s}$ を含むような 3 次元の任意の積分領域 R に対して

$$\int_R \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 1 \tag{11.18b}$$

この性質よりただちに，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{s}$ で連続な任意の関数 $f(\boldsymbol{r})$ と，任意の 3 次元の積分領域 R に対して

$$\int_R \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\, f(\boldsymbol{r})\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}) = \begin{cases} f(\boldsymbol{s}) & (\boldsymbol{s}\text{ が }R\text{ の内部}) \\ 0 & (\boldsymbol{s}\text{ が }R\text{ の外部}) \end{cases} \tag{11.19}$$

であることが出る．

さて，上と同じ手順を非同次の波動方程式

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\boldsymbol{r}) = F(\boldsymbol{r}) \tag{11.22}$$

に対して適用してみよう．$F(\boldsymbol{r})$ を，波動を生成したり吸収したりする波源の項 (source term) と考えることができる．それで，非同次波動方程式 (11.22) の解は二つの部分からなる．波源項によって生成されたり吸収されたりする波動と，それに，同次の波動方程式 (11.3) の任意の解が加わることができる．後者は，無限遠で，つまり非常に遠いところで生成されたり吸収されたりする波動を表す．

再び原点に単位点源が置かれた場合の波動方程式

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\boldsymbol{r}) = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}) \tag{11.23}$$

を考える．直接代入することにより，この方程式が

$$\psi(r) = \frac{\pm \mathrm{e}^{\pm ikr}}{4\pi r} \tag{11.24}$$

を解としてもつことがわかる．これは動径座標 r のみの関数である (問題 11.1 参照)．前節において，これらの解はそれぞれ球面外向波と内向波に対応していることを知った．散乱波を表すために，われわれは外向波の解のみを必要とする．

ポアッソン方程式の扱いのときと同じように，波源項 $F(\boldsymbol{r})$ を含む非同次波動方程式 (11.22) の解を，個々の体積要素中の波源から来る波動の線形重ね合せによってただちに書き表すことができる．外向波のみを含む波動に対応する解は

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{-1}{4\pi}\int \frac{\mathrm{e}^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}F(\boldsymbol{s})\mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \tag{11.25}$$

で与えられる．非同次波動方程式 (11.22) の他の解は，特解 (11.25) に，同次波動方程式 (11.3) の任意の解を加えることによって得られる．

ここで得られた結果を，シュレーディンガー方程式 (11.4) とともに境界条件 (11.5),(11.11) によって定義される散乱問題に適用しよう．式 (11.4) と (11.22) を比較することにより，式 (11.25) の波源項 $F(\boldsymbol{s})$ として

$$F(\boldsymbol{s}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\boldsymbol{s})\psi(\boldsymbol{s}) \tag{11.26}$$

ととらなければならないことがわかる．さらに，境界条件 (11.11) を満たすために，同次方程式 (11.3) の解

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{ikz}$$

を式 (11.25) に加えなければならない．こうして，最終的に

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \frac{\mathrm{e}^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}V(\boldsymbol{s})\psi(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \tag{11.27}$$

を得る．

この方程式は積分方程式である．これは，散乱問題の未知の解である $\psi(\boldsymbol{r})$ を被積分関数の中に含んでいるので，この式は散乱問題の解ではない．それは，式 (11.21) がポアッソン方程式の解であったのとは事情が異なる．しかしながら，式 (11.27) は式 (11.4)，(11.5)，(11.1) と等価であり，散乱問題の完全な記述になっている．さらに，これが境界条件を組み込んでいるということのために，散乱問題を解くための種々の近似法の出発点としてたいへん有用なものになっている．

r の大きな値に対する $\psi(\boldsymbol{r})$ の漸近形を考えることによって，式 (11.27) から散乱振幅を引き出すことにしよう．$r \gg s$ に対して

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}| = r\left[1-\frac{2}{r^2}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s}+\frac{s^2}{r^2}\right]^{1/2} \simeq r\left[1-\frac{1}{r^2}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{s}+O\left(\frac{s^2}{r^2}\right)\right]$$

と展開できるので，

$$\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \simeq \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{s}) \qquad (r \gg s\text{ のとき}) \tag{11.28}$$

となる．ここで

$$\boldsymbol{k}' = k\boldsymbol{r}/r \tag{11.29}$$

である．$V(\boldsymbol{s})$ が短距離ポテンシャルであるため，式 (11.27) の積分領域は事実上制限されている．十分に大きな r の値に対して，近似式 (11.28) を式 (11.27) に代入することができて，$\psi(\boldsymbol{r})$ の漸近形 (11.11) が得られ，そこから

$$f(\theta,\phi) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{s})V(\boldsymbol{s})\psi(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \tag{11.30}$$

が得られる．式 (11.30) は，散乱振幅 $f(\theta,\phi)$ を，散乱問題の厳密な解 $\psi(\boldsymbol{r})$ を用いて厳密に表現したものである．

11.3　ボルン近似

ボルン近似は，式 (11.30) より容易に導くことができる．もしポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ が十分弱く，それが入射平面波をわずかしか変形させなければ，式 (11.30) において正確な波動関数 $\psi(\boldsymbol{s})$ を入射平面波

$$\psi_0(\boldsymbol{s}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}} \tag{11.31}$$

で近似できる．ここで，$\boldsymbol{k}=(0,0,k)$ である．この置き換えによって，式 (11.30) は，ただちに

$$f_{\rm BA}(\theta,\phi)=\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r}) \qquad (\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') \tag{11.32}$$

に帰着する．これが散乱振幅に対するボルン近似の表式であり，式 (11.15) で引用した．散乱断面積に対するボルン近似は

$$\sigma_{\rm BA}(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega=|f_{\rm BA}(\theta,\phi)|^2\mathrm{d}\Omega=\mathrm{d}\Omega\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{11.33}$$

となり，以前に示した結果 (10.13) に一致する．

★11.3.1 ボルン近似の妥当性

式 (11.27) はボルン近似の妥当性をしらべるのに役立つ．実際の波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ が平面波 (11.31) とわずかにしか違わないという条件は，式 (11.27) より

$$\left|\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}V(\boldsymbol{s})\psi(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\right|\ll 1 \tag{11.34}$$

と書ける．平面波からの変形が $\boldsymbol{r}=0$ で最も大きいと仮定し，$\psi(\boldsymbol{s})$ を平面波 (11.31) で近似すると，条件 (11.34) は，$\boldsymbol{r}=0$ において

$$\left|\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(ks+\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s})}}{s}V(\boldsymbol{s})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\right|\ll 1$$

と書き直せる．球対称のポテンシャル $V(s)$ に対して，これは

$$\frac{m}{\hbar^2 k}\left|\int_0^\infty(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ks}-1)V(s)\,\mathrm{d}s\right|\ll 1 \tag{11.35}$$

に帰着する．この妥当性の規準を，角井戸型ポテンシャル

$$V(r)=\begin{cases}V_0 & (r<a)\\ 0 & (r>a)\end{cases} \tag{11.36}$$

の例で示そう．式 (11.36) を式 (11.35) に代入し積分を実行すると，

$$\frac{m|V_0|}{2\hbar^2k^2}(\xi^2-2\xi\sin\xi+2-2\cos\xi)^{1/2}\ll 1 \tag{11.37}$$

が得られる．ここで $\xi=2ka$ である．

高エネルギーの極限で，すなわち $ka\gg 1$ のとき，式 (11.37) より，ボルン近似の妥当性の規準として

$$|V_0|a\ll\hbar v \tag{11.38}$$

が得られる．ここで，$v = \hbar k/m$ は入射粒子の速度である．より一般に，到達距離が a で平均の強さが V_0 であるような短距離ポテンシャルの場合に，式 (11.38) は，ボルン近似の高エネルギーでの妥当性の基準になっていることが示せる*.

11.4 同一粒子どうしの散乱

ポテンシャル $V(r)$ で相互作用する 2 粒子の弾性衝突の問題は，ポテンシャルが 2 粒子間の距離のみに依存するとき，ポテンシャル散乱問題に帰着することをこれまでに述べてきた†．古典力学におけるのと同様に，

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \qquad (\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \tag{11.39}$$

で定義される質量中心座標 $\boldsymbol{R}$ と相対座標 $\boldsymbol{r}$ を導入しよう．ここで，m_1 と m_2 は 2 粒子の質量であり，$\boldsymbol{r}_1$ と $\boldsymbol{r}_2$ はそれらの位置座標である．$\boldsymbol{R}$ と $\boldsymbol{r}$ で表現すると，2 粒子系のシュレーディンガー方程式は分離可能になる (問題 1.5 参照)．これは，系の質量中心の運動を記述する $\boldsymbol{R}$ に対する方程式と，質量中心が静止するような座標系における粒子の運動を記述する $\boldsymbol{r}$ に対する方程式に分離される．(この方程式は 2 粒子の相対運動を記述していると見なすこともできる．) この後者の方程式は，質量が

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{11.40}$$

であるような粒子に対する，ポテンシャル $V(r)$ の中でのシュレーディンガー方程式にほかならない．すなわち，この m は換算質量に等しい．したがって，ポテンシャル散乱に対するわれわれの解析や結果は，ただちに質量中心系における 2 粒子の弾性衝突にも適用できる．

同一粒子どうしの衝突に対しては，上での解析は修正を要する．同一粒子系の状態は，粒子のラベルの入れ換えのもとで特定の対称性の条件を満たさなければならないからである．このことをこれから考慮しよう．

粒子のラベルの入れ換え $(1 \leftrightarrow 2)$ は，$\boldsymbol{r} = (r, \theta, \phi)$ を $-\boldsymbol{r} = (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$ に置き換えることに対応する．式 (11.11) の形の漸近形をもった散乱状態 $\psi(\boldsymbol{r})$ から，対

* ボルン近似の妥当性に関するより詳しい議論については，Messiah, vol. II, pp. 812–815 参照．

† 相互作用を $V(r)$ の形のもののみに制限したことは，スピンをもった粒子に対しては，スピンに依存する相互作用を無視したことに相当する．

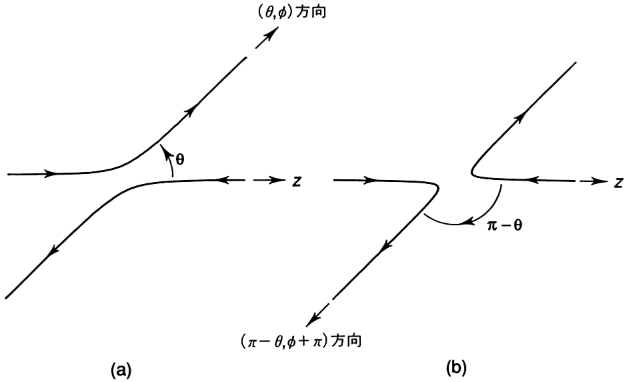


図 11.1　式 (11.41) の散乱振幅 $f(\theta,\phi) \pm f(\pi-\theta,\phi+\pi)$ への二つの寄与，$f(\theta,\phi)$ と $f(\pi-\theta,\phi+\pi)$.

称および反対称の散乱状態 $\psi(\boldsymbol{r}) \pm \psi(-\boldsymbol{r})$ の漸近形

$$\left.\begin{array}{l}\psi_{\mathrm{S}}(\boldsymbol{r})\\ \psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})\end{array}\right\} = \psi(\boldsymbol{r}) \pm \psi(-\boldsymbol{r})$$

$$\simeq (\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} \pm \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kz}) + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}[f(\theta,\phi) \pm f(\pi-\theta,\phi+\pi)] \qquad (11.41)$$

が得られえる．まずスピンのない粒子の場合から始めよう．これらに対しては，4.4 節より，波動関数は粒子の入れ換えのもとで対称でなければならないことがわかっている．つまり，式 (11.41) で上側の (正の) 符合をとらなければならない．二つの平面波の項は，それぞれ z 軸の正と負の方向に向かう衝突ビームを表している．特に，正の指数 $(\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx})$ は $z=-\infty$ から入射する単位体積あたり 1 粒子という密度をもったビームを表している．すなわち，入射流束は $I=\hbar k/m$ である．式 (11.41) で e^{ikr}/r に比例する項は，球面外向波を記述する．式 (11.11) と式 (11.12) より，式 (11.41) に現れる振幅 $f(\theta,\phi)$ と $f(\pi-\theta,\phi+\pi)$ は，$z=-\infty$ より入射した粒子が，それぞれ (θ,ϕ) と $(\pi-\theta,\phi+\pi)$ に散乱される散乱振幅を表していることがわかる (図 11.1a, b 参照)．しかし，後者の場合は，$z=+\infty$ からやってくるもう一つの入射粒子が (θ,ϕ) の方向に散乱される振幅になっている．したがって，どちらの場合にも一つの粒子は (θ,ϕ) の方向に散乱される．式 (11.12) と同様にして，(θ,ϕ) の方

向の立体角要素 $\mathrm{d}\Omega$ に単位時間あたりに散乱される粒子の数は

$$n(\theta,\phi)\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\hbar k}{m}\left|f(\theta,\phi)+f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right|^2\mathrm{d}\Omega \tag{11.42}$$

であることがわかる．この表式を入射流束 I で割ると，微分断面積

$$\begin{aligned}\sigma(\theta)\,\mathrm{d}\Omega &= \left|f(\theta)+f(\pi-\theta)\right|^2\mathrm{d}\Omega \\ &= \left\{|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2+2\,\mathrm{Re}[f^*(\theta)f(\pi-\theta)]\right\}\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \tag{11.43}$$

が得られる．この式において，$f(\theta,\phi)$ のかわりに $f(\theta)$ などと書いた．これは，スピンのない粒子間の相互作用はその間の距離 r のみに依存し，そのため散乱振幅と断面積は，前に議論したように，θ のみに依存するからである．

式 (11.43) は，粒子が，(θ,ϕ) の方向の立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の中に散乱される微分断面積である．この式が三つの項をもつのは，式 (11.41) における外向波の項は粒子が (θ,ϕ) の方向に散乱される**振幅**を表しているということの反映である．式 (11.43) の最初の 2 項は，古典的に予期されるものである．それらは，(θ,ϕ) の方向への散乱断面積に対して，$z=-\infty$ と $z=+\infty$ からやってくるそれぞれの粒子からの寄与を表している．しかし，同一粒子の場合には，強度ではなく振幅の足算をしなければならない．その結果，式 (11.43) に第 3 項が現れるが，これは典型的な量子力学的な干渉項である．

次に，二つの同一のスピン $\frac{1}{2}$ の粒子の散乱を考えよう．粒子はスピンに依存しない中心力ポテンシャルによって相互作用するとしよう．全スピンはよい量子数なので，2 粒子が 1 重項 (singlet) スピン状態をなす場合と 3 重項 (triplet) スピン状態をなす場合を別々に取り扱う．スピン $\frac{1}{2}$ の粒子に対して，状態は粒子のラベルの入れ換えのもとで反対称でなければならない．1 重項スピン関数はスピン変数に関して反対称的なので，1 重項スピン状態での散乱における空間波動関数は対称的でなければならない．したがって，式 (11.41) において，スピンのない粒子の場合と同様に上側の (正の) 符号を用いなければならず，そこから 1 重項状態に対する散乱の微分断面積として

$$\sigma_{\mathrm{s}}(\theta)\,\mathrm{d}\Omega = \left|f(\theta)+f(\pi-\theta)\right|^2\mathrm{d}\Omega \tag{11.44a}$$

が得られる．(われわれの相互作用ポテンシャルに関する仮定のもとでは，散乱振幅 f は ϕ には依存せず，また 1 重項に対するものと 3 重項に対するものとで同じである．) 3 重項スピン状態はスピン座標に関して対称的であるので，粒子が 3 重項状態にあるときの散乱断面積は，式 (11.41) における反対称的な散乱状態 $\psi_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{r})$ から

求められ，

$$\sigma_{\mathrm{t}}(\theta) = \mathrm{d}\Omega = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \, \mathrm{d}\Omega \tag{11.44b}$$

で与えられる*.

式 (11.44) では衝突する粒子が確定したスピン状態にあると仮定していた．たいていの散乱実験においてスピン間には相関がなく，スピンは乱雑な向きを向いている．[光との類推から，偏りのない，あるいは無偏極の (unpolarized) 粒子ビームということもある．] そこで，乱雑なスピンの向きに関して平均をとらなければならない．これは，衝突ビームにおいては四つのスピン状態が同じ頻度で生じるという仮定に相当し，それらの状態の間の非干渉的 (incoherent) な平均が必要になる．三つの独立な 3 重項状態と一つの 1 重項状態があるので，無偏極の微分断面積 として

$$\sigma_{\mathrm{unpol}}(\theta) \, \mathrm{d}\Omega = \tfrac{1}{4}\sigma_{\mathrm{s}}(\theta) \, \mathrm{d}\Omega + \tfrac{3}{4}\sigma_{\mathrm{t}}(\theta) \, \mathrm{d}\Omega \tag{11.45}$$

がこうして得られる.

11.5　部分波と位相のずれ

中心力ポテンシャル $V(r)$ 中では粒子の角運動量は保存する．このポテンシャルに，ある与えられた角運動量をもって入射する粒子は，衝突後もこの角運動量を保持する．波動の言葉で表現すると，これは，入射する平面波 e^{ikz} を，それぞれ定まった角運動量量子数 l をもつ角運動量固有状態の重ね合せに分解すると，分解されたそれぞれの部分波がポテンシャル $V(r)$ によってどのように変形されるかを，他とは独立に，別々に取り扱いうることを意味する.

原理的には，部分波解析は散乱問題の完全な解を提供しうる．しかし，実際にはこれは低エネルギーに適した近似であることを容易に示すことができる．その意味で，これは高エネルギーで妥当なボルン近似と相補的である．到達範囲が a のポテンシャルに対して [ここでは，$r > a$ で $V(r) = 0$ と仮定する．しかし，注意深い述べ方をすれば，任意の短距離ポテンシャルに対しても同様の議論が適用できる]，粒子は $r < a$ の領域に入り込んだときにのみ散乱される．古典的には，このことは，衝突径数 (impact parameter) が $b < a$ のときにのみ散乱を受けるということを意

* より一般的なスピンに依存する力，すなわち $V_1(r) + V_2(r)\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ の形のポテンシャルの場合，式 (11.44a) と式 (11.44b) は，それぞれ異なる散乱振幅 $f_{\mathrm{s}}(\theta)$ と $f_{\mathrm{t}}(\theta)$ を含むことになる.

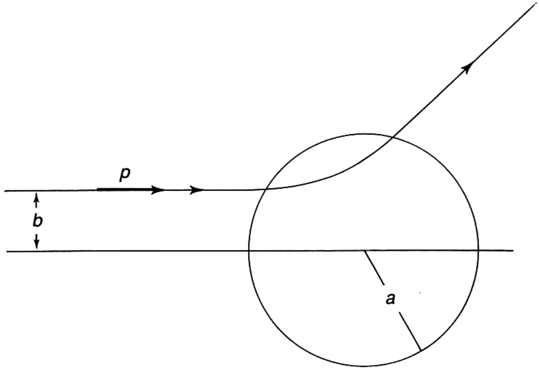


図 11.2 範囲 a のポテンシャルによる散乱．衝突係数が $b < a$ のときのみ散乱を受ける．

味する (図 11.2)．エネルギー E と運動量 $p = \hbar k = (2mE)^{1/2}$ をもった粒子は角運動量 $pb = \hbar l$ をもっており，したがって

$$\hbar l < ap = a(2mE)^{1/2} \tag{11.46}$$

のときにのみ散乱を受ける．低エネルギーの (したがって低運動量 p の) 粒子は，衝突径数 b が大きいときにのみ大きな角運動量をもちうる．つまり，低エネルギー粒子は大きな角運動量をもつとき，ポテンシャルが有効に働くような十分に近い距離 r にまで潜り込むことができないのである*．したがって，与えられたエネルギー E に対して，いくつかの有限個の部分波のみ，つまり $l = 0, 1, \ldots$，ある値まで，のものだけが散乱される．十分に低いエネルギーでは，s 波の散乱だけが起こる．

平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$ を角運動量固有状態に展開すると

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} u_l(kr) Y_l^0(\theta, \phi) \tag{11.47}$$

の形になる．$m \neq 0$ であるような球面調和関数 Y_l^m は，ϕ に依存するので，(11.47)

---

* 同じ結論が量子力学からも導かれる．動径シュレーディンガー方程式 (2.78) の解は，原点で r^l のようにふるまう [式 (2.84)]．つまり，斥力的な遠心力ポテンシャルによって，波動関数は，より大きな l に対して原点でより急激にゼロになる．そのため粒子は領域 $r < a$ の中に侵入する見込みがより少なくなる．

の中に現れない．展開係数 $u_l(kr)$ は

$$u_l(kr) = \int \mathrm{d}\Omega Y_l^0(\theta,\phi)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos\theta} \tag{11.48}$$

で与えられる．$l > 0$ に対して，式 (11.48) を評価すると球ベッセル関数が出てくる．われわれは $l = 0$ の場合，つまり s 波散乱だけを考えよう．$l = 0$ に対して，式 (11.48) は

$$u_0(kr) = (4\pi)^{1/2}\frac{\sin kr}{kr} \tag{11.49}$$

となり，平面波の展開 (11.47) は

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} = \frac{\sin kr}{kr} + (l > 0 \text{ の部分波}) \tag{11.50}$$

となる．平面波の s 波部分は

$$\frac{1}{2\mathrm{i}k}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\right) \tag{11.51}$$

とも書ける．つまり，これは球面内向波と球面外向波の重ね合せとなっている．これらの波の振幅は同じ絶対値をもっているので，同じだけの内向粒子の流束と外向粒子の流束をもたらす．

ここで $l = 0$ の部分波 (11.51) のポテンシャル $V(r)$ による散乱を考えよう．前に，$V(r)$ は，平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$ をゆがめて，漸近形

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}f(\theta,\phi) \tag{11.52}$$

で特徴づけられる散乱状態 $\psi(\boldsymbol{r})$ に変化させることを知った．散乱状態は，入射平面波と球面外向散乱波からなっている．同じようにして，平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$ の s 波部分 (11.51) も球面外向 s 波で増強され，完全な波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ の s 波部分 $\psi_0(r)$ は漸近形

$$\psi_0(r) \simeq \frac{\sin kr}{kr} + \frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}f_0 \tag{11.53}$$

をもつ．この式が s 波の散乱振幅 f_0 を定義する．s 波を扱っているわけだから，f_0 は角度に依存しない．もちろん，これは散乱エネルギーには依存する．

式 (11.53) を内向波と外向波の形に書き直すと，

$$\psi_0(r) \simeq \frac{1}{2\mathrm{i}k}\left[-\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}}{r} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}(1 + 2\mathrm{i}kf_0)\right] \tag{11.54}$$

となる．$l = 0$ の内向粒子の流束と外向粒子の流束は等しくなければならないので，

$$|1 + 2\mathrm{i}kf_0| = 1 \tag{11.55}$$

でなければならない．すなわち，$(1+2\mathrm{i}kf_0)$ は位相因子ということになり，

$$1+2\mathrm{i}kf_0 = \mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_0} \tag{11.56}$$

と書くことにする．実数のパラメター δ_0 は s 波の**位相のずれ** (phase shift) とよばれる．[式 (11.56) の指数部分の 2 という因子は，δ_0 の慣例的な定義に合わせるためである．] δ_0 は，f_0 と同様に散乱エネルギーのみに依存する．式 (11.56) を式 (11.53) に代入することにより

$$\psi_0(r) \simeq \frac{\sin kr}{kr} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}\left(\frac{\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_0}-1}{2\mathrm{i}k}\right) \tag{11.57a}$$

$$= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_0}\frac{\sin(kr+\delta_0)}{kr} \tag{11.57b}$$

が得られる．

十分に低いエネルギーで，s 波の散乱のみが起こるような場合，散乱振幅によって微分断面積を表す一般の表式 (11.14) から，

$$\sigma(\theta)\,\mathrm{d}\Omega = |f_0|^2\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\mathrm{d}\Omega}{k^2}\sin^2\delta_0 \tag{11.58}$$

となる．予期された通り断面積は等方的である．純粋な s 波散乱における全断面積として

$$\sigma_{\mathrm{tot}} = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \tag{11.59}$$

が得られる．式 (11.58) と式 (11.59) は，s 波散乱だけがある場合にのみ適用可能なことを憶えておくことことは大切である．この場合，式 (11.59) により断面積の上限が与えられる．$|\sin\delta_0| \le 1$ より $\sigma_{\mathrm{tot}} \le 4\pi/k^2$ でなければならない．

s 波の散乱問題を解くには，位相のずれ δ_0 を決めなければならない．これをどう行うかを示す前に，上の結果を高次の部分波に一般化するにはどうしたらいいかを簡単に述べよう*．平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$ の展開 (11.47) において，各角運動量 l に対応する部分波は球面内向波と球面外向波の重ね合せによって成り立っており，それぞれの振幅の大きさは同じである．ポテンシャル $V(r)$ の効果によって，それぞれの部分波の外向波部分の振幅の位相が変化するがその大きさは変化しない．(これは角運動量保存からの帰結である．角運動量 l の粒子の内向流束と外向流束は等しい．) $l=0$ 部分波に対しては，このことから波動関数 $\psi_0(r)$ が漸近形

$$\psi_0(r) \simeq \frac{\sin kr}{kr} + \frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}f_0, \qquad f_0 = \frac{1}{k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_0}\sin\delta_0 \tag{11.60}$$

* ここではベッセル関数を含んだ導出を省略し，その結果のみを述べる．導出については，Merzbacher, section 11.5 参照．

をもつことが導かれた[式 (11.53), (11.56) 参照]. すべての部分波を考慮に入れると, 完全な波動関数に対して (11.52) の漸近形が得られる. すなわち,

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + \frac{1}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr} f(\theta) \tag{11.61}$$

で, 散乱振幅 $f(\theta)$ は

$$f(\theta) = \frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)^{1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l Y_l^0(\theta,\phi) \tag{11.62}$$

で与えられる*. 実数のパラメター δ_l は l 波の位相のずれ とよばれる. 式 (11.62) の $l=0$ の項は, s 波散乱振幅 f_0 に対して上で得られた結果に帰着する.

式 (11.13) と式 (11.62) から, 単位立体角あたりの微分断面積は

$$\sigma(\theta) = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}[(2l+1)(2l'+1)]^{1/2}\exp[\mathrm{i}(\delta_l-\delta_{l'})] \\ \times \sin\delta_l\sin\delta_{l'}Y_l^0(\theta,\phi)Y_{l'}^0(\theta,\phi) \tag{11.63}$$

となり, 球面調和関数の正規直交性 (2.57) を用いると, 全断面積は

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{11.64}$$

となる.

位相のずれは, 散乱エネルギーの関数となっているが, 散乱過程の実験的また理論的な解析をパラメータ化して扱う優れた方法となっている. 微分断面積 (11.63) は $\cos\theta$ のべき級数になっている. [これは, $Y_l^0(\theta,\phi)$ が $\cos\theta$ の次数 l の多項式であることによる. 式 (2.54),(2.55) および (2.50) を参照.] 短距離ポテンシャルに対しては, 散乱エネルギーに依存するある角運動量 $l=L$ までの部分波のみが散乱に寄与し, その角度分布 (11.63) は $\cos\theta$ の $2L$ 次の多項式に帰着する. 散乱実験の目的は, ある与えられたエネルギーにおいて, 式 (11.63) から位相のずれを決定しうるだけの十分な精度で微分断面積を測定することである. 理論の役割は与えられたポテンシャル $V(r)$ に対して位相のずれを計算することである. この目的のために, 各 l の値に対して動径シュレーディンガー方程式 (2.78) を解かなければならない. そうすれば, その解の漸近形から位相のずれが得られる. (11.5.1 項では, s 波散乱に対してこの手続きを説明する.) われわれはポテンシャル散乱のみを考察した. し

* この結果は $V(r)$ が $r\to\infty$ で $1/r$ よりも速くゼロになる場合に限り成り立つ. そうでない場合, 特にクーロン・ポテンシャルに対しては修正が必要である. 散乱振幅が角度 ϕ に依存しないのは, 前に議論したように, われわれが扱っているのが球対称のポテンシャルだからである.

かし，位相のずれ解析の定式化は他の場合にも拡張できる．これは衝突現象に対して一般的に適用できる方法である．

11.5.1 引力的な角井戸型ポテンシャルによる s 波散乱

s 波の位相のずれをどうやって見いだすかを，引力的な角井戸型ポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 \ (V_0 > 0) & (r < a) \\ 0 & (r > a) \end{cases} \tag{11.65}$$

について説明しよう．エネルギー $E = \hbar^2 k^2/2m$ の s 波散乱に対して，シュレーディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi_0(r) = E\psi_0(r) \tag{11.66}$$

の等方的な解 $\psi_0(r)$ が必要になる．これは原点で境界条件

$$\psi_0(0) = 定数 \neq 0 \tag{11.67}$$

を満たし [式 (2.84) と比較せよ]，式 (11.57) の形の漸近形をもつ．$r < a$ に対して，式 (11.66) は s 波解 $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}Kr}/r$ をもつ．ここで

$$K = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)\right]^{1/2} \tag{11.68}$$

である．したがって，境界条件 (11.67) を満たす解は

$$\psi_0(r) = A\frac{\sin Kr}{Kr} \qquad (r \leq a) \tag{11.69a}$$

で与えられる．ここで A は定数である．$r > a$ に対しては $V(r) = 0$ なので，式 (11.57b) の $\psi_0(r)$ は，漸近形だけでなく $r \geq a$ のすべての値に対して成り立つ．

$$\psi_0(r) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_0}\frac{\sin(kr + \delta_0)}{kr} \qquad (r \geq a) \tag{11.69b}$$

式 (11.69a), (11.69b) の解は $r = a$ において滑らかにつながらなければならない．すなわち，$\psi_0(r)$ と $\mathrm{d}\psi_0(r)/\mathrm{d}r$ が $r = a$ で連続でなければならない [式 (2.11) と比較せよ]．$[r\psi_0(r)]$ を $r = a$ で滑らかにつなぐことにしても等価である．その方が計算がやや簡単になり，

$$\tan(ka + \delta_0) = \frac{k}{K}\tan(Ka) \tag{11.70}$$

を与える．そこから

$$\tan\delta_0 = \frac{\dfrac{k}{K}\tan(Ka) - \tan(ka)}{1 + \dfrac{k}{K}\tan(Ka)\tan(ka)} \tag{11.71}$$

となる．この方程式より $\sin\delta_0$ がわかり，したがって式 (11.59) より s 波散乱のみが起こるときの断面積が得られる．

エネルギーが十分低く，$ka \ll 1$ であるようなとき，式 (11.46) より s 波のみが散乱を受ける．さらに，近似的に $\tan(ka) \approx ka$ ととれるので，式 (11.71) は

$$\tan\delta_0 = \frac{ka\left[\dfrac{\tan(Ka)}{Ka} - 1\right]}{1 + (ka)^2\dfrac{\tan(Ka)}{Ka}} \tag{11.72}$$

となる．これから，もし散乱エネルギー E が

$$\frac{\tan(Ka)}{Ka} = 1 \tag{11.73}$$

を満たすとき，$\tan\delta_0 = 0$ となり，s 波の散乱は起こらず断面積 (11.59) はゼロになる．

ここで述べた現象は，**ラムザウアー–タウンゼント効果** (Ramsauer–Townsend effect) として知られており，希ガス原子による遅い電子の散乱のときに起こる．観測される断面積は，1eV あたりに鋭い極小 (ほとんどゼロに近い) をもつ．このあたりのエネルギーでは，より高次の $l > 0$ の部分波は，断面積に対してたいへん小さな寄与しかもたらさない．そして，標的原子を表す近似的なポテンシャルを用いた s 波の位相の計算により，断面積の極小について上で述べた説明に間違いがないことが確認される．

問　　題

11.1 式 (11.23) が解 (11.24) をもつことを証明せよ．

11.2 式 (11.37) は，角井戸型ポテンシャル (11.36) による散乱の場合にボルン近似が有効である条件を述べている．式 (11.37) から，低エネルギー ($ka \ll 1$) においてボルン近似が有効となる規準を導け．

3 次元の引力的な角井戸型ポテンシャル [式 (11.36) で $V_0 < 0$] の場合に束縛状態の存在について定性的に論じ，これから低エネルギーにおけるボルン近似の有効性の規準について説明せよ．

3 次元の斥力的角井戸型ポテンシャル ($V_0 > 0$) の場合には，どのような結論を引き出すことができるか？

11.3 s 波散乱のみが生じるような十分低いエネルギーにおいて，ポテンシャル

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r < a) \\ 0 & (r > a) \end{cases}$$

による質量 m の粒子の散乱の全断面積を決定せよ．(このポテンシャルは剛体球ポテンシャルとよばれている．$r \leq a$ では波動関数はゼロでなければならない．入射粒子は領域 $r < a$ に侵入することができない．)

11.4 11.4 節の式 (11.44)，(11.45) では，スピンに依存しない中心ポテンシャルを通じて相互作用する，二つの同一スピン $\frac{1}{2}$ 粒子の散乱 の無偏極微分断面積 を，対称化されていない散乱振幅 $f(\theta)$ で表した．スピン s $(= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots)$ の粒子での対応する結果を導け．

11.5 スピン $\frac{1}{2}$ 粒子のビームが，スピン 0 粒子の標的によって散乱される．その相互作用は，スピンに依存する中心力を通じてなされる．ここで，χ を一般的なスピン状態として，入射ビームが波動関数 $\chi \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ で指定されるならば，そのとき弾性散乱されるビームの波動関数は，漸近形

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}[f_1(\theta) + f_2(\theta)\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}]\chi \tag{11.74}$$

をもつことを示すことができる．ここで，$\boldsymbol{n}$ は散乱平面に垂直な単位ベクトル (つまり，入射および散乱粒子の波数ベクトルを $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'$ として，$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{k}'/|\boldsymbol{k}|^2$)，$f_1, f_2$ は散乱角 θ の複素関数，$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリのスピン行列である．θ の方向に散乱される粒子の偏極度 $P(\theta)$ は

$$P(\theta) = a(\boldsymbol{n}) - a(-\boldsymbol{n})$$

と定義される．ここで，$a(\pm\boldsymbol{n})$ は θ の方向に散乱された粒子のうち，それぞれ $\pm\boldsymbol{n}$ に平行なスピンをもつものの割合である．入射ビームが偏極していないならば，

$$P(\theta) = \frac{2\mathrm{Re}[f_1(\theta)f_2^*(\theta)]}{|f_1|^2 + |f_2|^2} \tag{11.75}$$

となることを示せ．

12

ディラック形式*

量子力学の展開を波動関数の言葉によって行うこと (すなわち，本書でやってきた波動力学) は一つのアプローチである．他にもいくつかある．Dirac は，非常に一般的な量子力学の定式化を創案し，これら種々のアプローチを統一した．それはアプローチ間の行き来を容易にし，それらのもつ意味について新しい洞察をもたらした．5.1 節で著者は，込み入った数学的な表式を書き表すための柔軟で見通しのよい方法として，ディラック表記法を導入した．この章では，単なる表記法にとどまらず，ディラック形式の数学的内容とその解釈を発展させることにしよう．著者は，Dirac がしたように，この方法で量子力学を第 1 原理から組み立てようとするのではなく，波動関数を用いてこれまでに得られた結果や概念を活用して，ディラックの定式化とその波動力学に対する関係を説明するつもりである†．

12.1 ケ　ッ　ト

波動関数の線形重ね合せの原理は量子力学の基本をなす．これに対応する数学的な理論は線形ベクトル空間の重ね合せの原理である．普通の 3 次元空間のベクトル解析において，もし $\boldsymbol{u}_1$ と $\boldsymbol{u}_2$ が二つのベクトルなら，

$$\boldsymbol{u} = c_1\boldsymbol{u}_1 + c_2\boldsymbol{u}_2 \tag{12.1a}$$

* この章は，1 章から 3 章までの知識 (★付きの 2.6.2 項も含む) のみを前提としている．

† ディラック形式の包括的な取扱いは，多くのより上級の量子力学の本の中で見いだすことができる．そのうちのいくつかは参考文献一覧表に掲載している．秀逸で，数学的に簡単で，概念的な洞察力に富んだ基本概念の解説とそれを簡単な状況にどうやって適用したらいいかについて Feynman III に与えられている．

もまたベクトルである．ここで，c_1 と c_2 は任意の実数である．量子力学では，波動関数は系の状態を指定する．Dirac は，波動関数だけが線形重ね合せの原理に従うというよりは，状態そのものがこの原理に従うのだということを認識した．Dirac は，状態を $|\ \rangle$ という記号で表し，これを**状態ケット** (state ket)，あるいはもっと短く，単に**ケット** (ket) とよんだ．状態を波動関数 $\psi_a, \psi_b, \ldots$ によって指定するかわりに，ケット $|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle, \ldots$ によって指定してもよいであろう．これらは波動関数が $\psi_a, \psi_b, \ldots$ であるような状態を意味する．あるいは，そのかわりに $|a\rangle, |b\rangle, \ldots$ と書くこともできる．ここで，$a, b, \ldots$ というのは，波動関数 $\psi_a, \psi_b, \ldots$ で表される状態を識別するのに都合のよい適当な記号である．たとえば，中心力ポテンシャル中で，波動関数が式 (2.92) の $\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})$ であるような粒子に対しては，$|\psi_{nlm}\rangle$ のかわりに $|nlm\rangle$ と書いてもよい．

ケットは線形重ね合せの原理を満たす．もし $|u_1\rangle$ と $|u_2\rangle$ が二つのケットだとすると，

$$|u\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle \tag{12.1b}$$

もまたケットである．ここで，c_1 と c_2 は任意の**複素数**である．ちょうど，式 (12.1a) の性質をもつ $\boldsymbol{u}_1$, $\boldsymbol{u}_2$ が普通のベクトル (ここで「普通の」というのは，3 次元空間のベクトルを指す) であるのと同様に，$|u_1\rangle$ や $|u_2\rangle$ も，それなりのある種の空間におけるベクトルだと見なすことができる．つまり，**ケット空間** (ket space) * というものである．したがって，ケットのことを**ケットベクトル**とか**状態ベクトル**とかよぶこともある．普通のベクトルとケットベクトルの間には多くの類似性がある．後者は普通のベクトルのある種の一般化だと思ってもよい．ケット空間という概念によって，ケットの数学のかなりの部分を，幾何学的な方法で，つまり普通のベクトルの幾何学からの類推によって，視覚的に捉えることが可能になる．

ケット空間は普通の空間とはある点で異なっている．いまその違いの一つにお目にかかったところである．つまり，普通の空間における式 (12.1a) での係数 c_1, c_2 は実数なのに対し，ケット空間における式 (12.1b) での対応する係数は複素数である．

他の違いとして，普通の空間では，任意の三つの線形独立なベクトル $\boldsymbol{u}_1$, $\boldsymbol{u}_2$, $\boldsymbol{u}_3$

* 数学者はこの空間を**ヒルベルト空間** (Hilbert space) とよぶが，それは偉大な数学者 David Hilbert にちなんでのことである．彼は，量子力学のはるか以前に，ベクトル空間の厳密な数学的な理論をつくりあげるのにきわめて大きな役割を果たした．

を与えれば，**任意の**他のベクトル $\boldsymbol{u}$ をその線形結合

$$\boldsymbol{u} = \sum_{n=1}^{3} c_n \boldsymbol{u}_n \tag{12.2a}$$

で書けるという点がある．普通の空間は 3 次元なのである．それに対して，ケット空間は無限次元の空間である．すなわち，**任意の**ケットを

$$|u\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |u_n\rangle \tag{12.2b}$$

の形[†] に表現しうるためには，線形独立なケット $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ の無限集合が必要となる．すぐにわかるように，線形独立なケットの無限集合なら何でもこの性質を満たすわけではない．たとえば，上の集合から $|u_1\rangle$ を除外したとすると，$|u_1\rangle$ 自身は (12.2b) の形に書き表すことができない．ケットの集合 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ は，任意のケット $|u\rangle$ を (12.2b) の形に展開しうるとき**完全**または**完備** (complete) とよばれる．ここや以下に出てくるケットに関するいくつかの考察は，この段階ではいくぶん抽象的に見えるだろうが，そのありがたみを認識するために，一方では普通のベクトルについての，他方では波動関数についての対応する状況を思い浮かべるこがよい助けになるだろう．たとえば，ケットに関する展開定理 (12.2b) をベクトルに対する展開 (12.2a) や任意の波動関数の固有関数の完全系 (完備系) による展開 [式 (1.31) 参照] と比較するとよい．

普通のベクトルと同様に，ケットに対してもスカラー積の概念が必要になる．任意の二つの普通のベクトル $\boldsymbol{a}$ と $\boldsymbol{b}$ に，スカラー積 $\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}$ という実数が結びつけられる．同様に，任意の二つのケット $|a\rangle$ と $|b\rangle$ に，$|a\rangle$ の $|b\rangle$ とのスカラー積とよばれる**複素数** (complex number) を結びつけ，それを $\langle a|b\rangle$ と書き表す．スカラー積は以下のような 三つの性質をもつ．

(a)
$$\langle b|a\rangle^* = \langle a|b\rangle \tag{12.3}$$

つまり，$|a\rangle$ の $|b\rangle$ とのスカラー積と $|b\rangle$ の $|a\rangle$ とのスカラー積は，互いに複素共役 (complex conjugate) である[‡]．これは普通のベクトルと対照的である．普通のベク

[†] 線形独立の定義は通常のものと同じである．ケットの組 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots, |u_p\rangle$ が線形独立であるとは，方程式

$$c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle + \cdots + c_p|u_p\rangle = 0$$

が満たされるのは $c_1 = c_2 = \cdots = c_p = 0$ に対してのみであるというようなときである．

[‡] しかしながら，しばしば $\langle a|b\rangle$ や $\langle b|a\rangle$ のことを，ややあいまいに，$|a\rangle$ の $|b\rangle$ とのスカラー積とか，$|b\rangle$ と $|a\rangle$ のスカラー積といったりするが，どれを意味しているかは文脈から明らかになるだろう．

トルの場合は，スカラー積は実数であり $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ である．

(b) 任意のケット $|v\rangle$ の

$$|u\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle \tag{12.4}$$

とのスカラー積は

$$\langle v|u\rangle = c_1\langle v|u_1\rangle + c_2\langle v|u_2\rangle \tag{12.5a}$$

で与えられる．この式で複素共役をとり，式 (12.3) を用いると $\langle u|v\rangle$ を得ることができる．

$$\langle u|v\rangle = c_1^*\langle u_1|v\rangle + c_2^*\langle u_2|v\rangle \tag{12.5b}$$

(c) 式 (12.3) よりケットの自分自身とのスカラー積 $\langle a|a\rangle$ は実数である．われわれは，ゼロケット (null ket) とよばれるケット $|\mathrm{null}\rangle$ 以外の任意のケット $|a\rangle$ に対して

$$\langle a|a\rangle > 0 \tag{12.6}$$

を仮定することにする．ここで，ゼロケットは任意のケット $|a\rangle$ に対して

$$|a\rangle + |\mathrm{null}\rangle = |a\rangle \tag{12.7a}$$

であるようなケットとして定義される．したがって

$$|\mathrm{null}\rangle = 0 \qquad \text{および} \qquad \langle \mathrm{null}|\mathrm{null}\rangle = 0 \tag{12.7b}$$

である．

スカラー積の左側に出てくる記号 $\langle\ |$ は**ブラ** (bra) とよばれる．ブラとケットという名称は，もちろん $\langle\ \ \rangle$ = ブラケット (bracket) (括弧という意味) に由来する．ここで，必ずしもその必要はないが，ブラ自身も独立したベクトルと見なして，ブラ空間とよばれるそれ自身の線形ベクトル空間を形成すると考えることもできる．もし $\langle a|$ と $\langle b|$ をブラ空間の二つのベクトルとすると，その任意の線形結合

$$c_1\langle a| + c_2\langle b|$$

もブラベクトルである．このブラ空間はケット空間の双対（そうつい）空間 (dual space) とよばれ，任意のケット $|a\rangle$ に対してブラ $\langle a|$ を対応させることによって構成されるが，そのさい，ケット

$$|u\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle \tag{12.8a}$$

にはブラ

$$\langle u| = c_1^*\langle u_1| + c_2^*\langle u_2| \tag{12.8b}$$

が対応するようにする．これで，任意のブラベクトルとケットベクトルの間でいつでもスカラー積をつくれることになる．特に，式 (12.8b) より

$$\langle u|v\rangle = c_1^*\langle u_1|v\rangle + c_2^*\langle u_2|v\rangle \tag{12.9}$$

が得られるが，これは式 (12.5b) と一致する．

ここで，規格化と直交性の定義を一度に行うことができる．ケットが (1 に) 規格化されるとは，

$$\langle a|a\rangle = 1 \tag{12.10}$$

のときである．二つのケット $|a\rangle$ と $|b\rangle$ が直交するとは

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle = 0 \tag{12.11}$$

のときである．これらの結果によって，ケットの一つの完全系からケットの完全正規直交系を構成することができる．[これはシュミットの直交化 (Schmidt orthogonalization) の手続きであり，問題 1.4 で議論されている．]

もし $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ がケットの完全正規直交系であるとすると，

$$\langle u_m|u_n\rangle = \delta_{mn} \tag{12.12a}$$

であり，任意のケット $|u\rangle$ が

$$|u\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n|u_n\rangle \tag{12.13}$$

と書かれる．$|u\rangle$ の $|u_m\rangle$ とのスカラー積がその展開係数

$$c_m = \langle u_m|u\rangle \tag{12.14}$$

を与えるので，展開 (12.13) はまた，かなりすっきりとした形

$$|u\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |u_n\rangle\langle u_n|u\rangle \tag{12.15a}$$

に書くこともできる．この式は，任意の完全正規直交系 $|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ と任意のケット $|u\rangle$ に対して成立する．これは状態 (つまりケット) に対する完全正規直交系による展開定理の一般的な形である．この完全系は展開の**基底** (basis) とよばれる．基底は，ケット空間において一種の直交座標系を定義するものと考えることができる．これは，普通の空間における三つの相互に直交する単位ベクトル $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$ と類似

のものである．後者に関しては，

$$\boldsymbol{e}_m \cdot \boldsymbol{e}_n = \delta_{mn} \qquad (m, n = 1, 2, 3) \tag{12.12b}$$

および，任意のベクトル $\boldsymbol{u}$ に対して

$$\boldsymbol{u} = \sum_{n=1}^{3} \boldsymbol{e}_n(\boldsymbol{e}_n \cdot \boldsymbol{u}) \tag{12.15b}$$

が成り立つ．

1 章から 3 章にかけて，量子力学の展開を波動関数の言葉で行ったさいに，波動関数の完全正規直交系が，オブザーバブルを表現するエルミート演算子の固有関数としてどのように生成されるかがわかった．これらの固有関数による展開が量子力学の確率解釈と密接に関係していることも見た．このような結果をケットによる用語法に翻訳するために，われわれは次にケット空間における演算子について考察しなければならない．

12.2 演　算　子

1.2 節において，演算子は波動関数を変換するための規則として定義した．ここでは演算子を，ケットを変換するための規則として定義しよう．演算子 A はケット $|u\rangle$ に作用してそれを $|v\rangle = A|u\rangle$ に変換する．ここでは，A によって $|u\rangle$ から変換されるケットに $|v\rangle$ というラベルをつけた．あるいは，Au というラベルをつけてもよく，

$$|v\rangle = |Au\rangle = A|u\rangle \tag{12.16}$$

と書ける．

演算子 A が線形であるとは，

$$|v\rangle = c_1|u_1\rangle + c_2|u_2\rangle \tag{12.17a}$$

の形をした任意のケットに作用すると，それを

$$A|v\rangle = c_1 A|u_1\rangle + c_2 A|u_2\rangle \tag{12.17b}$$

に変換するときである．一つの例外 (この本では考察しない時間反転の演算子) を除いて，量子力学のすべての演算子は線形である*．

* (訳注) 1 章 8 ページの訳注を参照．

式 (12.16) の $|w\rangle$ とのスカラー積をとると，

$$\langle w|v\rangle = \langle w|Au\rangle = \langle w|A|u\rangle \tag{12.18}$$

となる．この式と式 (12.3) から

$$\langle w|A|u\rangle^* = \langle w|Au\rangle^* = \langle Au|w\rangle \tag{12.19}$$

が出てくる．この式の右辺は $\langle A|u|w\rangle$ でないことに注意しよう．それは意味のないものである．$\langle w|A|u\rangle$ は演算子 A の状態 $|w\rangle$ と状態 $|u\rangle$ の間の**行列要素** (matrix element) とよばれる．

実際に最も有用になる演算子の一例が式 (12.15a) から引き出される．この式は**任意の**ケット $|u\rangle$ に対して成り立つ．そこで，この式の右辺に現れる

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} |u_n\rangle\langle u_n| \tag{12.20}$$

を恒等演算子 (identity operator)，つまり**任意の**ケットに対して，作用してもそれを変えない演算子と解釈できる．

$$I|u\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |u_n\rangle\langle u_n|u\rangle = |u\rangle \tag{12.21}$$

この式は簡単な幾何学的な意味をもつ．これは，状態ベクトル $|u\rangle$ を直交する単位ベクトル $|u_n\rangle$ に投影し，その和として表現している．[式 (12.15b) では普通の空間で同様の解釈ができる．]

式 (12.20) は**完全性の関係**または**完備性の関係** (completeness relation) という．この関係は，$|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots$ の組がケットの**完全正規直交系**をなすときにのみ成り立つ．この場合にのみ，

$$\sum_{n=1}^{\infty} |u_n\rangle\langle u_n|$$

を**任意の**ケットに作用させることが恒等変換 $I|u\rangle = |u\rangle$ と等価になるのである．この章の後の方で，ケットやブラおよび演算子を含む式を取り扱うときに，完全性の関係が有用になる例をいくつか見るだろう．

演算子 A は，もし任意の二つのケット $|u\rangle$ と $|v\rangle$ に対して

$$\langle v|Au\rangle = \langle Av|u\rangle \tag{12.22}$$

を満たすとき**エルミート的** (Hermitian) であると定義される．式 (12.18) と (12.19) に照らして，これは

$$\langle v|A|u\rangle = \langle u|A|v\rangle^* \tag{12.23}$$

と書ける．

ここで役に立つ一般化を導入することができる．演算子 A の**共役な** (adjoint) 演算子 $A^\dagger$ (エー・ダガーと読む) を次のように定義する．任意の二つの状態 $|u\rangle$ と $|v\rangle$ に対して

$$\langle v|A^\dagger|u\rangle = \langle u|A|v\rangle^* \tag{12.24}$$

式 (12.24) は，

$$\langle u|Av\rangle = \langle A^\dagger u|v\rangle \tag{12.24a}$$

と書いても同等である．式 (12.23) より，エルミート演算子に対しては

$$A^\dagger = A \tag{12.25}$$

が成り立つことがわかる．このことから，エルミート演算子はまた，**自己共役** (self-adjoint) であるともいわれる．自己共役演算子はまた直接ケットとブラによって定義することもできる．もし

$$|w\rangle = A|v\rangle \tag{12.26a}$$

ならば，式 (12.24) は

$$\langle v|A^\dagger|u\rangle = \langle u|w\rangle^* = \langle w|u\rangle$$

であり，この式が任意の状態 $|u\rangle$ に対して成り立つべきことから

$$\langle v|A^\dagger = \langle w| \tag{12.26b}$$

となる．すなわち，もし A が右側の $|v\rangle$ に作用して，$|v\rangle$ を $A|v\rangle$ に変換するなら，$A^\dagger$ は左側の $\langle v|$ に作用して $\langle v|A^\dagger$ に変換する．

式 (12.23) からエルミート演算子 A に対しては

$$\langle u|A|u\rangle^* = \langle u|A|u\rangle \tag{12.27}$$

が出る．エルミート演算子 A の期待値 $\langle u|A|u\rangle$ は，任意の状態 $|u\rangle$ に対して実数となる．ケットの言葉を用いたエルミート演算子の理論の展開は，1 章において与えた波動関数の言葉による展開をぴったりとなぞるものである．ここでは主要な結果を述べるにとどめ，細部を埋めることはディラック形式の演習として読者に委ねよう．

エルミート演算子 A は，固有ケット (固有状態ともいう) の完全系 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ をもち，それぞれに固有値 $a_1, a_2, \ldots$ が対応すると仮定しよう．

$$A|n\rangle = a_n|n\rangle \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{12.28}$$

固有ケットは規格化されるようにとることができ，そのとき

$$\langle n|A|n\rangle = a_n \tag{12.29}$$

となる．式 (12.27) によって固有値 a_n は実数であることがわかる．さらに，異なる固有値に属する固有ケットは直交することが容易に証明できる．(問題 12.2 を参照．)

同じ固有値に属する複数の固有ケットに関しては，常に正規直交する線形結合を構成できる．それゆえ，A の固有ケットの完全系はいつでも正規直交になるように選べる．

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \tag{12.30}$$

もし A の固有値 $a_1, a_2, \ldots$ に縮退がなければ，固有状態は固有値によって指定でき，$|a_1\rangle, |a_2\rangle, \ldots$ のように書ける．縮退のある場合は，状態を指定するためにさらにラベルが必要になる．3.1 節では，波動関数に対してこの問題が議論され，可換なエルミート演算子の完全な組 $A, B, \ldots, Q$ を導入することで最も都合よくそれがなしうることがわかっている．その固有値の組で指定される同時固有状態は一意的に決定でき，規格化可能な完全直交系をなしている*.

12.3 確 率 振 幅

状態ベクトルによる定式化の物理的な解釈を得るために，1.2 節で波動関数に対して展開したのと同様の筋道をたどってみよう．系の状態は規格化されたケットで表され，オブザーバブルはエルミート演算子で表される．各オブザーバブル A に対応してエルミート演算子 A が存在し，それは固有ケットの完全正規直交系 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ をもち，それぞれ固有値 $a_1, a_2, \ldots$ に対応する．

1.2 節でしたように，次のことを基本的な解釈上の仮説として採用する．状態 $|u\rangle$ にある系に対して (これは規格化されていると仮定する)，オブザーバブル A の期待値は

$$\langle A\rangle = \langle u|A|u\rangle \tag{12.31}$$

* 厳密にいうと，固有ケットには位相因子 $e^{i\alpha}$ の不確定が残る．ここで α は実数である．しかしながら，波動関数に対するのと同様に，そのような位相因子は重要な意味をもたない．$|u\rangle$ と $|u\rangle e^{i\alpha}$ は，同じ物理的な状態を表し，同じ期待値をもつ，などする．

で与えられる．A の固有関数による $|u\rangle$ の展開

$$|u\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |n\rangle\langle n|u\rangle \tag{12.32}$$

を式 (12.31) に代入すると

$$\langle A\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |\langle n|u\rangle|^2 \tag{12.33}$$

が得られる．もし固有値 a_n がどれも縮退していなければ，この最後の表式から，$|\langle n|u\rangle|^2$ は，状態 $|u\rangle$ にある系に対して A を測定した結果が a_n である確率を表すものと解釈できる．もし a が A の縮退した固有値だとすると，結果 a が得られる確率は

$$\sum_{a_n=a} |\langle n|u\rangle|^2$$

となる．ここで，和は固有値 $a_n = a$ をもつすべての固有状態 $|n\rangle$ に対してなされる．

もし系が固有状態 $|n\rangle$ にあるとすると，A の測定の結果は確実に a_n である．それゆえ $|\langle n|u\rangle|^2$ は，系が状態 $|u\rangle$ にあるときに，同時に $|n\rangle$ でもある確率だと解釈できる．簡略に，$|\langle n|u\rangle|^2$ を，状態 $|u\rangle$ が状態 $|n\rangle$ にいる確率とよぶ．ここで，$\langle n|u\rangle$ をそれに対応した**確率振幅** (probability amplitude) という．ここで，状態 $|u\rangle$ と固有状態 $|n\rangle$ に関して行ったこの解釈は一般的に成り立つ．もし $|u\rangle$ と $|v\rangle$ がある系の規格化された二つの状態だとすると，$|\langle v|u\rangle|^2$ と $\langle v|u\rangle$ を，それぞれ，系が状態 $|u\rangle$ にあるとき同時に状態 $|v\rangle$ にある確率とその確率振幅であると解釈する．つまり，状態 $|v\rangle$ が状態 $|u\rangle$ の中に存在する確率と確率振幅である．

1.2 節において，確率と確率振幅は二つの波動関数の，つまり二つの座標の関数の重なり積分によって表現されていた．ここでのより一般的な形式においては，確率振幅は二つの状態ベクトルのスカラー積として与えられている．次の節で，波動関数の言葉による定式化 (つまり波動力学) を，ケットの言葉を用いてどのように導くかをしらべよう．

スカラー積を確率振幅と解釈することによって，1 章と 3 章で提示した，本書のはじめの方のすべての結果，つまり標準偏差や併立するオブザーバブルなどに関する結果は，波動関数のかわりに状態ベクトルの言葉を用いて定式化できるが，その導出は読者への宿題として残そう．

12.4 波動力学の回復

この章では，これまで離散的な固有値スペクトルをもつオブザーバブルのみを考えてきたが，連続スペクトルをもつオブザーバブルももちろん存在する．たとえば，粒子の位置座標 $\boldsymbol{r}$ はすべての値をとりうる．対応するエルミート演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ は，完全に連続な固有値のスペクトル を有する．すべての値 $\boldsymbol{r}$ に対して，$|\boldsymbol{r}\rangle$ は，固有値 $\boldsymbol{r}$ をもった $\hat{\boldsymbol{r}}$ の固有状態である．すなわち，すべての $\boldsymbol{r}$に対して

$$\hat{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle \tag{12.34}$$

である*．われわれは，これらの状態の規格化を次のように選ぶことにする．

$$\langle \boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}\rangle = \delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{12.35}$$

以下で，この規格化が適切であることがわかるだろう．式 (12.35) は離散的な場合の式 (12.30) にちょうど対応する．

粒子の規格化された状態 $|a\rangle$ の位置の固有状態 $|\boldsymbol{r}\rangle$ による展開は

$$|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|a\rangle \tag{12.36}$$

の形をとる．ここで，連続スペクトルを扱っているので，固有状態の和のかわりに積分が用いられる．

前節の議論から，$\langle\boldsymbol{r}|a\rangle$ をどう解釈したらいいかがわかる．これは，状態 $|a\rangle$ にある粒子が $\boldsymbol{r}$ にいる確率振幅である．より正確にいうと，

$$|\langle\boldsymbol{r}|a\rangle|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{12.37a}$$

は，状態 $|a\rangle$ にある粒子が $\boldsymbol{r}$ の付近の体積要素 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ 内にいる確率を表す．この議論から，$\langle\boldsymbol{r}|a\rangle$ は，まさにわれわれが以前，状態 a にある粒子の波動関数とよび，$\psi_a(\boldsymbol{r})$ と表記していたものにほかならない．すなわち，

$$\langle\boldsymbol{r}|a\rangle = \psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.38}$$

である．確率の表式 (12.37a) は，今や，よりなじみ深い形

$$|\psi_a(\boldsymbol{r})|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{12.37b}$$

---

* われわれは，ここで，位置と運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{r}}$ および $\hat{\boldsymbol{p}}$ を表すのに山形アクセント記号を用いることにする．それは，普通の変数 $\boldsymbol{r}$ や $\boldsymbol{p}$ との混同を避けるためである．

を示す．

これは重要な結果である．式 (12.38) を確率振幅としての解釈すること [そこから式 (12.37) の確率解釈が出てくると見なせるのだが] は，スカラー積を確率振幅と見なす一般的な解釈の一つの事例に過ぎない．最初に 1 章において量子力学を，波動関数の言葉によって展開したとき (つまり波動力学による展開では)，式 (12.37b) の確率解釈は，**別個の**要請として導入しなければならなかった．波動関数によって状態を記述することを $\boldsymbol{r}$ **表示** ($\boldsymbol{r}$-representation)[または，**座標表示** (coordinate representation)] とよぶ．そして，波動力学とは $\boldsymbol{r}$ 表示のさいに量子力学がとる形式だということができる．そのとき，位置の固有状態の完全規格直交系を展開基底に用いて，すべての状態ベクトルが，展開されているのである．

次に，位置の固有状態の規格化を (12.35) のように選んだことの正当化を行う．式 (12.36) の $|\boldsymbol{r}'\rangle$ とのスカラー積をとると

$$\psi_a(\boldsymbol{r}') = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\langle\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}\rangle\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.39}$$

となる．$|a\rangle$ は任意の状態ベクトルであり，したがって $\psi_a(\boldsymbol{r})$ も $\boldsymbol{r}$ の任意の関数であるので，式 (12.39) は $\langle\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}\rangle$ がディラックのデルタ関数 $\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ のときにのみ成り立つ [式 (2.130) を参照]．これは式 (12.35) に一致する．また次のことも導ける．式 (12.36) が任意の状態 $|a\rangle$ に対して成り立つためには，演算子

$$I = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}| \tag{12.40}$$

は恒等演算子でなければならない．そして，この (12.40) が，正規直交な位置固有状態 $|\boldsymbol{r}\rangle$ の完全性の関係を表すものである．

式 (12.38) の同定によって，二つの状態 $|a\rangle$，$|b\rangle$ のスカラー積は波動関数を用いて容易に表現できる．式 (12.36) より

$$\langle b|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\langle b|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\psi_b^*(\boldsymbol{r})\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.41}$$

となるが，これは $\langle b|a\rangle$ を波動関数の重なり積分のおなじみの形で表している．

ディラック形式と波動力学との同一化を完成させるために，演算子を $\boldsymbol{r}$ 表示で表す必要がある．式 (12.34)，(12.35) から

$$\langle\boldsymbol{r}'|\hat{\boldsymbol{r}}|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}\langle\boldsymbol{r}'|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}\,\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$

であることがわかり，同様に $\boldsymbol{r}$ のべき級数で表現できる任意の関数 $f(\boldsymbol{r})$ に対しては

$$\langle\boldsymbol{r}'|f(\hat{\boldsymbol{r}})|\boldsymbol{r}\rangle = f(\boldsymbol{r})\delta^{(3)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{12.42}$$

であることがわかる．これから

$$\langle \boldsymbol{r}|f(\hat{\boldsymbol{r}})|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \langle \boldsymbol{r}|f(\hat{\boldsymbol{r}})|\boldsymbol{r}'\rangle\langle \boldsymbol{r}'|a\rangle$$
$$= f(\boldsymbol{r})\langle \boldsymbol{r}|a\rangle = f(\boldsymbol{r})\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.43}$$

したがって，演算子 $f(\hat{\boldsymbol{r}})$ が状態 $|a\rangle$ に作用することは，$\boldsymbol{r}$ 表示においては波動関数 $\psi_a(\boldsymbol{r})$ に $f(\boldsymbol{r})$ を掛けることに相当する．

最後に，運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$ および $\hat{\boldsymbol{p}}$ の関数に対する $\boldsymbol{r}$ 表示での形が必要になる．$\hat{\boldsymbol{p}}$ は完全に連続スペクトルをもち，すべての値 $\boldsymbol{p}$ を固有値としてとりうる．

$$\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle \tag{12.44a}$$

運動量固有状態 $|\boldsymbol{p}\rangle$ は正規直交関係式

$$\langle \boldsymbol{p}'|\boldsymbol{p}\rangle = \delta^{(3)}(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}) \tag{12.44b}$$

および完全性の関係式

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}| = I \tag{12.44c}$$

を満足する．$\boldsymbol{r}$ 表示では，運動量固有関数は平面波 (2.131)

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = u_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{12.45}$$

によって与えられる．任意の状態 $|a\rangle$ は運動量固有状態 $|\boldsymbol{p}\rangle$ によって

$$|a\rangle = I|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}|a\rangle \tag{12.46}$$

と展開されている．これから

$$\langle \boldsymbol{r}|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}|a\rangle$$

すなわち

$$\psi_a(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\phi_a(\boldsymbol{p}) \tag{12.47a}$$

が得られる．ここで，$\psi_a(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|a\rangle$ および $\phi_a(\boldsymbol{p}) = \langle \boldsymbol{p}|a\rangle$ である．逆に，

$$\langle \boldsymbol{p}|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|a\rangle$$

すなわち

$$\phi_a(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.47b}$$

である．式 (12.47a), (12.47b) は，位置と運動量の確率振幅 $\psi_a(\boldsymbol{r})$, $\phi_a(\boldsymbol{p})$ を関連付ける通常の双方向のフーリエ変換になっている．[1 次元での相当する関係式 (2.115), (2.116) と比較せよ．]

式 (12.46) と式 (12.45) から

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|a\rangle &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\langle \boldsymbol{r}|\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}|a\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{p}\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}|a\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{p}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\phi_a(\boldsymbol{p}) = -\mathrm{i}\hbar\nabla\psi_a(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{12.48}$$

が得られる．ここで，最後のステップは式 (12.47a) による．これにより，$\boldsymbol{r}$ 表示において，演算子 $\hat{\boldsymbol{p}}$ は $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ によって与えられると結論される*．式 (12.48) の導出と同様にして，$\boldsymbol{p}$ のべき級数に展開できる任意の関数 $f(\boldsymbol{p})$ に対して，

$$\langle \boldsymbol{r}|f(\hat{\boldsymbol{p}})|a\rangle = f(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.49}$$

を導くことができる．

式 (12.43) と式 (12.49) の結果を組み合わせると，1 粒子系の演算子 $f(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})$ は $\boldsymbol{r}$ 表示においては $f(\boldsymbol{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla)$ で与えられることが導かれる．もう少し詳しくいうと，もし系が状態 $|a\rangle$ にあり，波動関数 $\psi_a(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|a\rangle$ をもつならば，

$$\langle \boldsymbol{r}|f(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})|a\rangle = f(\boldsymbol{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi_a(\boldsymbol{r}) \tag{12.50}$$

ということである．

これらの結果によって，状態ベクトルを含んだ表式を $\boldsymbol{r}$ 表示に書き換えることが可能になる．たとえば，ハミルトニアン $H(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})$ の固有値方程式

$$H(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{12.51a}$$

は，$|\boldsymbol{r}\rangle$ とのスカラー積をとることにより

$$\langle \boldsymbol{r}|H(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}})|n\rangle = E_n\langle \boldsymbol{r}|n\rangle$$

となる．式 (12.50) より，これはよりなじみの形

$$H(\boldsymbol{r},-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi_n(\boldsymbol{r}) = E_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \tag{12.51b}$$

に化ける．ここで，$\psi_n(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|n\rangle$ は，エネルギー固有ケット $|n\rangle$ に対応するエネルギー固有関数である．

---

* これは，運動量演算子の導出ではもちろんない．というのは，運動量固有状態 (12.45) は 1 章において $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ を前提として得られたものであった．ここで示したことは，単に波動力学とケット形式との対応を確立するためのものである．

12.5 調和振動子

この章の演算子法の興味深くて重要な応用は，調和振動子に対するものである．調和振動子は波動関数を用いた方法で 2.7 節で取り扱っている．

振動子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{12.52}$$

である．ここで，位置演算子 x と運動量演算子 p は交換関係

$$[x, p] = \mathrm{i}\hbar \tag{12.53}$$

を満足する．ここで二つの演算子

$$\left.\begin{matrix} a \\ a^\dagger \end{matrix}\right\} = \frac{1}{(2\hbar m\omega)^{1/2}}(m\omega x \pm \mathrm{i}p) \tag{12.54}$$

とエルミート演算子

$$N = a^\dagger a \tag{12.55}$$

を導入する．式 (12.53) と式 (12.54) より

$$[a, a^\dagger] = 1 \tag{12.56}$$

であり，ハミルトニアン (12.52) は

$$H = \hbar\omega(N + \tfrac{1}{2}) \tag{12.57}$$

と書かれる．

H のエネルギー固有値を求めるために，演算子 N の固有値が必要になる．もし $|\lambda\rangle$ が，固有値 λ をもつ N の規格化された固有状態なら，すなわち

$$N|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle, \qquad \langle\lambda|\lambda\rangle = 1 \tag{12.58}$$

であるなら，式 (12.55) より

$$\lambda = \langle\lambda|N|\lambda\rangle = \langle\lambda|a^\dagger a\lambda\rangle = \langle a\lambda|a\lambda\rangle \geq 0$$

となる．すなわち，N の固有値は負にはならず，最小の固有値 λ_0 が存在することになる．式 (12.58) と式 (12.55)，(12.56) から

$$Na^\dagger|\lambda\rangle = a^\dagger a a^\dagger|\lambda\rangle = a^\dagger(a^\dagger a + 1)|\lambda\rangle = (\lambda + 1)a^\dagger|\lambda\rangle \tag{12.59a}$$

となり，また同様にして

$$Na|\lambda\rangle = (\lambda - 1)a|\lambda\rangle \tag{12.59b}$$

を示すことができる．したがって，もし $|\lambda\rangle$ が固有値 λ に属する N の固有状態なら，$a^\dagger|\lambda\rangle$ と $a|\lambda\rangle$ は，それぞれ固有値 $(\lambda+1)$ および $(\lambda-1)$ に属する N の固有状態である．$|\lambda\rangle$ に a を繰り返し作用させると，一連の固有状態で固有値 $(\lambda-1), (\lambda-2), \ldots$ をもったものが次々と生成される．どこかに最小の固有値 λ_0 があるはずなので，

$$a|\lambda_0\rangle = 0 \tag{12.60}$$

となって，より固有値の小さい固有状態を次々とつくり出す操作が $|\lambda_0\rangle$ で打ち止めにならなければならない．式 (12.60) より

$$N|\lambda_0\rangle = a^\dagger a|\lambda_0\rangle = 0 \tag{12.61}$$

となり，したがって $|\lambda_0\rangle$ は固有値 $\lambda_0 = 0$ に属することになり，N の固有値は $n = 0, 1, 2, \ldots$ ということになる．つまり，

$$N|n\rangle = n|n\rangle \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{12.62}$$

である．式 (12.57) より振動子ハミルトニアンのエネルギー固有値 E_n は

$$E_n = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \qquad (n = 0, 1, \ldots) \tag{12.63}$$

になるが，これは式 (2.152) に一致する．座標表示に移ることによって，固有状態 $|n\rangle$ から空間的な固有関数を再現することも容易である (問題 12.4 参照)．

式 (12.62)，(12.63) より，$|n\rangle$ は $\hbar\omega$ ずつのエネルギーをもった量子が n 個存在する状態だと解釈できる．式 (12.59) より，$a^\dagger|n\rangle$ は $(n+1)$ 個の量子がある状態だと見なせる．つまり，$a^\dagger$ には量子を 1 個生み出す働きがある．また，$a|n\rangle$ は $(n-1)$ 個の量子がある状態だと見なせる．a は量子を 1 個吸い込む働きがある．したがって，a と $a^\dagger$ は，それぞれ**吸収演算子** (absorption operator)[または**消滅演算子** (annihilation operator)] と**生成演算子** (creation operator) とよばれる．演算子 N は**占拠数演算子** (ocupation number operator) とよばれる．その固有値 $n(= 0, 1, 2, \ldots)$ は状態 $|n\rangle$ に存在する量子の数を表す．

上の解析が重要であるのは，非常に込み入った系が基準モードの重ね合せとして表されることによる．たとえば，閉じ込められた空間における電磁場については，異なる基準モードというのは種々の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ と一定の偏りをもった電磁波に対応している．各基準モードは，他とは独立なそれぞれの調和振動子の方程式によっ

て記述される．量子化された理論においては，各モードは特定の種類の (すなわち，一定の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ と一定の偏極状態をもつ) 光子に対応する．それぞれの種類の光子に対して，生成と消滅演算子，そして占拠数演算子があり，その占拠数演算子の固有値 $(= 0, 1, \ldots)$ が対応した固有状態におけるその種類の光子の数を指定する．ここで，電磁場や，さらには他の場の量子化というものの背後にある考え方を，それ以上簡略にはできないような方法で述べることを試みた*．

12.6 表　　示

式 (12.51a) と式 (12.51b) は同じ物理を語っている．この両者の関係は，ちょうどベクトルで表現された式と，ある特定の座標系で成分表示された式の間の関係に似ている．たとえば，ニュートンの法則

$$\boldsymbol{F} = m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\boldsymbol{r} \tag{12.64a}$$

は，直交する三つの単位ベクトル $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$ によって定義される座標系の成分で表現すると

$$\boldsymbol{e}_s \cdot \boldsymbol{F} = m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\,\boldsymbol{e}_s \cdot \boldsymbol{r} \qquad (s = 1, 2, 3)$$

となる．これは，また

$$F_s = m\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}r_s \tag{12.64b}$$

と書くこともできる．ここで，$F_s = \boldsymbol{e}_s \cdot \boldsymbol{F}$ および $r_s = \boldsymbol{e}_s \cdot \boldsymbol{r}$ である．普通のベクトルに対する式 (12.64a)，(12.64b) は，ケットに対する式 (12.51a)，(12.51b) に対応する．

ちょうどベクトル方程式を成分で表現するのに，座標系の選び方によっていろいろな表現方法があるように，ケット方程式も，展開基底としてのケットの完全系の選び方によって，やはりいろいろと異なった表示で書き表せる．$\boldsymbol{r}$ 表示は，展開の基底として位置の固有状態 $|\boldsymbol{r}\rangle$ の完全正規直交系を用いることによって得られる．もっと一般的に，もし $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ が正規直交ケットの完全系だとし (それらは可換なオブザーバブルの完全な組の固有状態であることが普通だが)，すべての状態ベクトル

---

* 上のような流れに沿った電磁場の量子化の簡単な議論については，Mandl and Shaw, chapter 1 を参照．

をこのケットの組で展開すると，$\{|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots\}$ を基底とする表示が得られる．たとえば，もし $|u\rangle$, $|v\rangle$, ... が任意のケットで，$A, B, \ldots$ が演算子とすると，

$$|u\rangle = \sum_n |\xi_n\rangle\langle\xi_n|u\rangle = \sum_n |\xi_n\rangle u_n \tag{12.65}$$

したがって

$$\langle v|u\rangle = \sum_n \langle v|\xi_n\rangle\langle\xi_n|u\rangle = \sum_n v_n^* u_n \tag{12.66}$$

となる．ここで $u_n = \langle\xi_n|u\rangle$ および $v_n = \langle\xi_n|v\rangle$ である．同様に，

$$|v\rangle = A|u\rangle \tag{12.67}$$

とすると，

$$\langle\xi_m|v\rangle = \sum_n \langle\xi_m|A|\xi_n\rangle\langle\xi_n|u\rangle \tag{12.68a}$$

すなわち

$$v_m = \sum_n A_{mn} u_n \tag{12.68b}$$

が出る．ここで $A_{mn} = \langle\xi_m|A|\xi_n\rangle$ である．式 (12.66) の右辺はスカラー積 $\langle v|u\rangle$ を $\{|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots\}$ 表示で表したものであり，式 (12.68) は同じ表示で式 (12.67) を表したものである．これはまた行列表示ともよばれる．というのは式 (12.66)，(12.68) は標準的な行列方程式だからである．そこでは，ケット $|u\rangle$ は $u_1, u_2, \ldots$ を要素にもつ列ベクトル (column vector) で，ブラ $\langle v|$ は $v_1^*, v_2^*, \ldots$ を要素にもつ行ベクトル (row vector) で表示され，演算子 A は行列 A_{mn} で表示される．

これまで注意深く状態ベクトル $|a\rangle$ とその波動関数 $\psi_a(\boldsymbol{r}) = \langle\boldsymbol{r}|a\rangle$ とをはっきりと区別してきた．これまでにわかったように，この二つの間には厳密な対応がある．両者は完全に等価なのである．いったんこの点が了解されれば，$|a\rangle$ と $\psi_a(\boldsymbol{r})$ をともに系の状態とよんだり，さらに $|a\rangle = \psi_a(\boldsymbol{r})$ などと書いたとしても誤解を引き起こすことはないだろう．これや，これに近いことはしばしば行われているが，厳密にいえば，異なる記号，たとえば $\doteq$ を用いて「等価である」ことを意味し，$|a\rangle \doteq \psi_a(\boldsymbol{r})$ などと表した方がよいであろう．[この状況は普通のベクトルの場合と似ている．たとえば，位置ベクトル $\boldsymbol{r}$ をベクトル (x, y, z) として言い表したりする．後者は，ある特定の座標系においてこれらの成分をもつベクトルを表している．] 同様の注意が $\boldsymbol{r}$ 表示以外の表示に対しても適用される．

種々の表示が，量子力学の一般理論においても，特別な応用においても広く用いられる．この理由から，表示の理論と異なる表示間の変換の理論は上級の量子力学

において重要な役割を果たす．この背後にある考え方のいくつかは，この章末の問題の中で例示される．

問　　題

12.1 $|\langle v|u\rangle|^2$ は，規格化された状態 $|v\rangle$ が規格化された状態 $|u\rangle$ に存在する確率と解釈される．この確率解釈によって要求される

$$|\langle v|u\rangle|^2 \leq 1 \tag{12.69}$$

を示せ．

ヒント：$\langle w|w\rangle$ を計算せよ．ここで，

$$|w\rangle = |v\rangle\langle v|u\rangle - |u\rangle \tag{12.70}$$

である．

12.2 エルミート演算子 A は固有値 $a_1, a_2, \ldots$ に属する固有状態の完全系 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ をもつ．もし $a_m \neq a_n$ なら，状態 $|m\rangle$ と $|n\rangle$ は直交していることを証明せよ．

12.3 特性 (12.44a)–(12.44c) をもつ運動量固有状態 $|\boldsymbol{p}\rangle$ が基底を形成するような表示は，$\boldsymbol{p}$ 表示 ($\boldsymbol{p}$-representation) あるいは運動量表示 (momentum representation) として知られている．この表示では，状態 $|a\rangle$ は $\langle \boldsymbol{p}|a\rangle = \phi_a(\boldsymbol{p})$ で表示され，運動量波動関数とよばれる．これは，座標空間波動関数 $\langle \boldsymbol{r}|a\rangle = \psi_a(\boldsymbol{r})$ にならったよび方である．

(a) $\boldsymbol{p}$ 表示では，位置座標を表す演算子 $\boldsymbol{r}$ は

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} \tag{12.71}$$

で与えられることを示せ．ここで，$\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} = (\partial/\partial p_x, \partial/\partial p_y, \partial/\partial p_z)$ は運動量空間での勾配演算子である．また，$\langle b|\hat{\boldsymbol{r}}|a\rangle$ を状態 $|a\rangle, |b\rangle$ の運動量空間波動関数を用いて求めよ．

(b) $\boldsymbol{p}$ 表示での 1 次元調和振動子のハミルトニアンを書き表し，**これより**振動子基底状態の運動量確率分布を求めよ．

12.4 (a) 式 (12.60) を座標表示で書くことによって，調和振動子の基底状態の波動関数を求めよ．

(b) 式 (12.59) および式 (12.62) より，振動子の固有状態 $|n\pm1\rangle$ はそれぞれ $a^\dagger|n\rangle, a|n\rangle$ に比例することがわかる．$|n\rangle$ が 1 に規格化されているとき，$|n\pm1\rangle$ が 1 に規格化されるような比例定数を見いだせ．このことから，規格化された状態 $|n\rangle$ を規格化された状態 $|0\rangle$ を用いて表せ．

12.5 演算子 U は，その逆 U^{-1} がその共役に等しい，つまり $U^{-1} = U^\dagger$ であるならば，すなわち

$$U^\dagger U = UU^\dagger = I \tag{12.72}$$

ならば，**ユニタリー** (unitary) という．

(a) ユニタリー変換 U がスカラー積を不変にすること，つまり，U が任意の二つの状態 $|u\rangle, |v\rangle$ を

$$|u'\rangle = U|u\rangle, \quad |v'\rangle = U|v\rangle$$

に変換するならば，そのとき

$$\langle v'|u'\rangle = \langle Uv|Uu\rangle = \langle v|u\rangle \tag{12.73}$$

であることを示せ．

(b) $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ を状態の完全正規直交系であるとする．このとき

$$|\eta_n\rangle = U|\xi_n\rangle \qquad (n = 1, 2, \ldots) \tag{12.74}$$

となるような状態 $|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \ldots$ もまた状態の完全規格直交系を形成することを示せ．

(c) 状態 $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ を基底とした演算子 A の行列表示から，状態 (12.74) を基底とした A の行列表示を求めよ．

12.6 エルミート演算子 A の固有状態 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ と，それに対応する固有値 $a_1, a_2, \ldots$ を求めよ．ただし，完全正規直交系 $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ を基底とする表示 $A_{rs} = \langle\xi_r|A|\xi_s\rangle$ で与えられるとする．

問題のヒントと解答

1 章

1.1 (a) $(\pi {a_0}^3)^{-1/2}$, (b) 0.32, (c) 電子が半径 r と $r + \mathrm{d}r$ の間の球殻内に存在する確率は,

$$P(r)\mathrm{d}r = 4\pi r^2 \mathrm{d}r |\psi(r)|^2$$

である. $P(r)$ の最大値が, 最確値 a_0 を与える. (d) $1.5a_0$, (e) $\langle -e^2/4\pi\varepsilon_0 r\rangle = -e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0$, (f) $\Delta r = 0.87a_0$, (g) 束縛状態では, $\langle p_x\rangle = 0$ でなければならない. $\langle p_x\rangle \neq 0$ では, 電子が無限のかなたへとさまようことになる. この結果は, $\langle -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x\rangle$ を直接計算しても得られる.

$\phi(r)$ は $\psi(r)$ に直交しなければならない. したがって, $\lambda = -1/2a_0$.

1.2 (i) 0.5 (対称性から), (ii) 0.82

1.3 (i) 対称性から

$$\int |xf(r)|^2 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int |yf(r)|^2 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int |zf(r)|^2 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

である. したがって, $C = 1/\sqrt{2}$.

(ii) $\hat{l}_z\psi_m(\boldsymbol{r}) = -\mathrm{i}\hbar(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)\psi_m(\boldsymbol{r}) = \hbar m\psi_m(\boldsymbol{r}), m = 1, 0, -1$; よって, $\lambda_m = \hbar m, m = 1, 0, -1$.

(iii)

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(\boldsymbol{r}) - \frac{\mathrm{i}}{2}[\psi_1(\boldsymbol{r}) + \psi_{-1}(\boldsymbol{r})]$$

式 (1.38) から, $P(0) = \frac{1}{2}, P(\hbar) = P(-\hbar) = \frac{1}{4}$.

この結果 (ここでは固有状態についての練習問題として導入された) の重要性は, 2.4 節のシュテルン–ゲルラッハの実験で明らかになる.

1.4

$$\psi_1(\boldsymbol{r}) = \phi_1(\boldsymbol{r})/\sqrt{I_{11}}, \text{ ここで } I_{mn} = \int \phi_m^*(\boldsymbol{r})\phi_n(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

$\chi_2(\boldsymbol{r}) = \phi_2(\boldsymbol{r}) - \lambda\phi_1(\boldsymbol{r})$ が $\phi_1(\boldsymbol{r})$ と直交するように λ を選ぶと,

$$\int \phi_1^*(\boldsymbol{r})\chi_2(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = I_{12} - \lambda I_{11} = 0$$

したがって $\lambda = I_{12}/I_{11}$ となる．$\chi(\boldsymbol{r})$ を規格化して，次式が得られる．

$$\phi_2(\boldsymbol{r}) = \frac{\phi_2(\boldsymbol{r}) - \lambda\phi_1(\boldsymbol{r})}{\sqrt{I_{22} - |\lambda|^2 I_{11}}}$$

ϕ_1 と ϕ_2 からつくる二つの線形結合を，直交するように選ぶ方法は，無数にある．ψ_1 と ψ_2 は，一つ選択である．通常のベクトル解析での類似の問題は次のようなものである．平行でない二つのベクトル $\boldsymbol{v}_1$ と $\boldsymbol{v}_2$ が与えられたとき，$\boldsymbol{v}_1$ と $\boldsymbol{v}_2$ の線形結合を，それが直交単位ベクトル $\boldsymbol{e}_1$ と $\boldsymbol{e}_2$ になるように構成せよ．$\boldsymbol{v}_1$ と $\boldsymbol{v}_2$ は一つの平面を定義する．この平面内の，直交する二つの単位ベクトルはどれも，$\boldsymbol{e}_1$ と $\boldsymbol{e}_2$ として選択できる．

(シュミットの直交化の手続きとして知られている) 上記の手続きは，正規直交な関数の集合を二つ以上の線形独立な関数から構成することに拡張できる．

1.5 ここの解析方法は，古典的な場合ときわめて類似している．質量中心および相対運動の運動量演算子は

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2, \qquad \boldsymbol{p} = m\left(\frac{1}{m_1}\boldsymbol{p}_1 - \frac{1}{m_2}\boldsymbol{p}_2\right) \tag{1}$$

で定義される．ここで，$m = m_1m_2/(m_1+m_2)$ は粒子の換算質量であり，$\boldsymbol{p}_j = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}_j = -\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial x_j, \partial/\partial y_j, \partial/\partial z_j)\,(j=1,2)$ である．式 (1) において独立変数を $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ から $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}$ に改めると，

$$\boldsymbol{P} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}_R, \qquad \boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla} \tag{2}$$

が得られる．ここで，$\boldsymbol{\nabla}_R$, $\boldsymbol{\nabla}$ はそれぞれベクトル $\boldsymbol{R}, r$ に関する勾配演算子である．式 (1) は $\boldsymbol{P}, p$ を $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ を用いて与えてあり，

$$\frac{1}{2m_1}{\boldsymbol{p}_1}^2 + \frac{1}{2m_2}{\boldsymbol{p}_2}^2 = \frac{1}{2M}\boldsymbol{P}^2 + \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 \tag{3}$$

である．

シュレーディンガー方程式 (1.77) に式 (3) を代入すると，式は

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{R},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}{\nabla_R}^2\Phi(\boldsymbol{R},t), \qquad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\phi(\boldsymbol{r},t)$$

のように分離される．第一の式は，質量 M の自由粒子のシュレーディンガー方程式であり，2 粒子系の質量中心の運動を表す．第二の式は，ポテンシャル $V(r)$ の中での質量 m の粒子の運動を表すシュレーディンガー方程式である．それは 2 粒子の相対運動を表す．この質量中心の運動と相対運動への分離は，古典力学で出てくるものと同じである．

1.6

$$\begin{aligned}
-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\int_V \rho(\boldsymbol{r},t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} &= -\int_V \frac{\partial}{\partial t}|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \\
&= -\int_V \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int_V (\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}
\end{aligned} \tag{1}$$

ここで，2 番目のステップはシュレーディンガー方程式を用いることで得られ，3 番目のステップはベクトル恒等式

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot[f(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\nabla}g(\boldsymbol{r})] = \boldsymbol{\nabla}f(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{\nabla}g(\boldsymbol{r}) + f(\boldsymbol{r})\nabla^2 g(\boldsymbol{r})$$

より得られる．ガウスの定理を用いて，式 (1) の右辺を

$$\int_S \boldsymbol{j} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{2}$$

に変換する．

$\rho(\boldsymbol{r},t)$ は，時刻 t に粒子が $\boldsymbol{r}$ に存在する確率密度であり，$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)$ は確率の流れの密度，つまり $\boldsymbol{j}$ に垂直な面要素を $\boldsymbol{j}$ の方向に粒子が横切る，単位時間単位面積あたりの確率である．式 (1) の左辺は，粒子が体積 V の中にいる確率が減少する割合である．積分 (2) は，粒子が面 S を通って外に出ていく単位時間あたりの確率である．

式 (1) は

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)\right] \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = 0$$

と書かれ，これは**任意の**領域 V において成り立つので，次式が得られる．

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) = 0 \tag{3}$$

式 (3) は古典的な連続の式に対応するものである．たとえば，流体力学や電磁気学でお目にかかる*．これらの例と同じように，この式は保存の定理，ここでは確率の保存を述べている．

2 章

2.1 式 (2.26) で与えられた $\mathcal{E}_n$ を用いて，次の式が得られる．

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x)\exp(-\mathrm{i}\mathcal{E}_1 t/\hbar) + \phi_2(x)\exp(-\mathrm{i}\mathcal{E}_2 t/\hbar)]$$

したがって，

$$P_+(t) = \int_0^a |\psi(x,t)|^2 \mathrm{d}x = \frac{1}{2} + \frac{4}{3\pi}\cos\omega t, \qquad P_-(t) = 1 - P_+(t)$$

となる．ここで，$\omega = (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)/\hbar = 3\hbar\pi^2/(8ma^2)$ である．

$P_+(t)$ と $P_-(t)$ は，周期 $T = 2\pi/\omega$ で値 0.92 と 0.08 の間を振動する．つまり，粒子は右半分の中にいそうなものと，左半分の中にいそうなものとを交互にくり返す．系は，周期 T で状態 $[\phi_1(x) \pm \phi_2(x)]/\sqrt{2}$ の間を振動する．波動関数 $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$, $\psi(x,0)$, $\psi(x,\pi/\omega)$ を図に描いてみよ．また，1.3 節の最後の議論とも比較してみよ．

2.2 上の問題に続いて，ポテンシャル (2.163) での二つのエネルギー準位 E_1, E_2 の固有関数を $\phi_1(x), \phi_2(x)$ と記述することにする．これらはもちろん，もはや式 (2.25) で与えられているものではない．ポテンシャル (2.163) は原点に関して対称 [つまり，$V(-x) = V(x)$] なので，$\phi_1(x), \phi_2(x)$ はそれぞれ x に関する偶および奇関数であり，節なしおよび一つの節をもつ．障壁の領域内 $|x| < b$ では，これらの波動関数はそれぞれ $\cosh(\kappa x), \sinh(\kappa x)$ の形になるだろう．ここで，

$$\kappa = [(2m/\hbar^2)(V_0 - E)]^{1/2}$$

* たとえば，Grand and Phillips, section 10.1 参照．

である．障壁が高くなるほど，波動関数は障壁の領域内 $|x| < b$ に侵入しづらくなる．すなわち粒子は外側の領域 $-a < x < -b, b < x < a$ で見いだされやすくなる．障壁が高くなるほど，障壁の透過係数は小さく，粒子は障壁を潜り抜けることが難しくなる．振動の周期 $T = 2\pi\hbar/(E_2 - E_1)$ は長くなり，エネルギー差 $E_2 - E_1$ は小さくなる．

$V_0 \to \infty$ では，粒子は障壁領域に侵入できない．はじめに右側の領域 $b < x < a$ にいた粒子は，ずっとそこにとどまる．$T = \infty$ であり，$E_2 = E_1$ でなければならない．このことは，固有関数 $\phi_1(x), \phi_2(x)$ がこのとき，次のようになることから容易に証明される．

$$\left.\begin{aligned} \phi_1(x) = \phi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{a-b}}\sin\frac{\pi(a-x)}{a-b} \qquad (b < x < a) \\ \phi_1(x) = \phi_2(x) = 0 \qquad (|x| < b \text{ または } x > a) \\ \phi_1(-x) = \phi_1(x), \quad \phi_2(-x) = -\phi_2(x) \end{aligned}\right\}$$

両方の状態は同じエネルギーをもつ．

$$E_1 = E_2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a-b}\right)^2$$

2.3 偶の束縛状態は式 (2.18b)，つまり $\xi\tan\xi = \eta$ から得られる．ここで，ξ, η は式 (2.19) で定義されている．この方程式の解は，二つの曲線

$$y = \tan\xi, \qquad y = \frac{1}{\xi}\left(\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} - \xi^2\right)^{1/2}$$

の交点からわかる．読者はこれらの曲線を図に描いてみよ．その結果，式 (2.22) と類似の条件を導いてみよ．

2.4 $\psi(r) = u(r)/r$ におくと，$u(r)$ は

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)]u = 0$$

と境界条件 $u(0) = u(\infty) = 0$ を満たす [式 (2.88),(2.9) 参照]．解は，

$$u(r) = B\sin qr \quad (r < a), \qquad u(r) = C\mathrm{e}^{-\kappa r} \quad (r > a)$$

となる．ここで，q, κ は式 (2.4) で定義され，B/C は u と $\mathrm{d}u/\mathrm{d}r$ が $r = a$ で連続になるように選ばれる．これは 2.1 節で解いた 1 次元角井戸型ポテンシャル の奇の束縛状態の問題である．

3 次元の角井戸型ポテンシャル は，必ずしも束縛状態が存在するとは限らないことに注意せよ．引力が十分に強い場合に限って存在する．同じことが，1 次元角井戸型の奇の束縛状態についても成り立つ．対照的に，少なくとも一つの偶の束縛状態が，後者のポテンシャルの場合には存在する (前問を参照)．

2.5 前問と 2.1 節の結果を用いると，式 (2.18a) から

$$\cot qa = -\kappa/q$$

が得られる．κ, q は式 (2.4) で与えられる．ここでは，m は中性子–陽子系の換算質量である (問題 1.5 参照)．すなわち，$m = M/2$．$\mathcal{E} \ll V_0$ と仮定すると，式 (2.4) は

$$\kappa = (M\mathcal{E})^{1/2}/\hbar, \qquad q = [M(V_0 - \mathcal{E})]^{1/2}/\hbar \approx (MV_0)^{1/2}/\hbar$$

となり，$\kappa/q \approx (\mathcal{E}/V_0)^{1/2} \approx 0$ になる．したがって，$\cot qa \approx 0$, $qa \approx \pi/2$ である．(節定理から，内部に節をもたない基底状態では，$qa \approx \pi/2$ であり $qa \sim 3\pi/2$ ではない，などがわかる．) その結果，

$$qa \approx \frac{(MV_0)^{1/2}}{\hbar}\frac{\hbar}{\mu c} = \frac{M}{\mu}\left(\frac{V_0}{Mc^2}\right)^{1/2} \approx \frac{\pi}{2}$$

であり，$V_0 \approx 50\text{MeV}$ となって $\mathcal{E} \ll V_0$ と矛盾しない．

2.6 ϕ と $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ が $x = a$, $x = -a$ で連続となるように解 (2.30),(2.31),(2.32b) を整合する．$x = a$ の整合から二つの式が得られ，これらから B と B' を C で表すことができる．

$$2\kappa B\mathrm{e}^{-\kappa a} = (\kappa - \mathrm{i}k)C\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}, \qquad 2\kappa B'\mathrm{e}^{\kappa a} = (\kappa + \mathrm{i}k)C\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}$$

$x = -a$ の整合から二つの式が得られ，これらから A を B と B' で表すことができる．

$$2\mathrm{i}kA = B(\mathrm{i}k - \kappa)\mathrm{e}^{(\kappa+\mathrm{i}k)a} + B'(ik + \kappa)\mathrm{e}^{(-\kappa+\mathrm{i}k)a}$$

この式の B と B' に代入することで，C/A を表す式 (2.37) が得られる．

2.7 (a) $E > V_0$：

$$\phi(x) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\ (x < 0), \quad \phi(x) = C\mathrm{e}^{\mathrm{i}qx}\ (x > 0) \tag{1}$$

ここで，$k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, $q = [2m(E - V_0)/\hbar^2]^{1/2}$ である．ϕ と $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}x$ を $x = a$ で整合させると $B/A, C/A$ が得られ，その結果，式 (2.36) より

$$T = \frac{q}{k}\left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4kq}{(k+q)^2}, \qquad R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left|\frac{k-q}{k+q}\right|^2 \tag{2}$$

となる．要求通り $T + R = 1$ となっている．

(b) $E < V_0$: この場合，$x > 0$ では

$$\phi(x) = C\mathrm{e}^{-\kappa x} \qquad (x > 0) \tag{3}$$

としなければならない．ここで，$\kappa = -\mathrm{i}q$ である．したがって，式 (2) の第 2 式は

$$R = \left|\frac{k - \mathrm{i}\kappa}{k + \mathrm{i}\kappa}\right|^2 = 1, \qquad \text{これから}\ T = 1 - R = 0$$

つまり $j_\mathrm{T} = 0$ を与える．波動関数 (3) の場合は透過する流れが存在しない．式 (2) の T を表すのに $q = \mathrm{i}\kappa$ を単純に代入することはできない．流れを表す式 (2.34a), (2.34b) は，平面波の場合にのみ正しい．一般に，流れの密度 $\boldsymbol{j}$ は式 (1.79) で定義される．式 (3) のような，全体の位相因子を除いて実数であるような波動関数では，式 (1.79) は $\boldsymbol{j} = 0$ を与える．

2.8

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_x^0(\boldsymbol{r}) + \frac{\mathrm{i}}{2}[\psi_x^{-1}(\boldsymbol{r}) - \psi_x^1(\boldsymbol{r})]$$

ここで，$\psi_x^m(\boldsymbol{r})$ は角運動量 l_x の規格化された角運動量固有状態，式 (2.69) である．したがって，式 (1.38) から，$P(0) = \frac{1}{2}$, $P(\hbar) = P(-\hbar) = \frac{1}{4}$ である．

2.9 1次元振動子のエネルギー準位は

$$\mathcal{E}(n) = \hbar\omega(n + \tfrac{1}{2}) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

である [式 (2.152) 参照] ので，3次元振動子のそれは，

$$E_N = \mathcal{E}(n_x) + \mathcal{E}(n_y) + \mathcal{E}(n_z) = \hbar\omega(N + \tfrac{3}{2})$$

となる．ここで，

$$N = n_x + n_y + n_z = 0, 1, 2, \ldots \qquad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, \ldots) \tag{1}$$

である．E_N の縮退度 g_N は，式 (1) を満足する組合せの数に等しい．したがって，$g_0 = 1, g_1 = 3, g_2 = 6$ となる．

エネルギー固有関数は，式 (2.153) と (2.140) より

$$\Phi_{n_x n_y n_z}(\boldsymbol{r}) = \text{定数} \times \mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2} H_{n_x}(\alpha x) H_{n_y}(\alpha y) H_{n_z}(\alpha z)$$

と書ける．式 (2.92) より，これらは別に

$$\psi_{nlm}(\boldsymbol{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

とも書かれる．$m = l, \ldots, -l$ で，与えられた l, n の値をもつような $(2l+1)$ 個の状態が，縮退している．

E_0 は $l = 0$ に対応していて，$\psi_{100}(r) = \text{定数} \times \exp(-\alpha^2 r^2/2)$ である．E_1 は $l = 1$ に対応している．式 (2.154) と (2.56) から Φ_{001} と $(\Phi_{100} \pm \mathrm{i}\Phi_{010})$ は

$$\psi_{11m}(\boldsymbol{r}) = \text{定数} \times r\mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2} Y_1^m(\theta, \phi) \qquad (m = 1, 0, -1)$$

となる．E_2 は，$g_2 = 6$ で様々に組み合せた形で s 状態と d 状態を含んでいることがわかる．

$$\Phi_{200}(\boldsymbol{r}) + \Phi_{020}(\boldsymbol{r}) + \Phi_{002}(\boldsymbol{r}) = \text{定数} \times \mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2}(\alpha^2 r^2 - \tfrac{3}{2})$$

は r のみの関数で，節を一つ含む，つまり，第1励起 s 状態 $\psi_{200}(r)$ である．そして，

$$\begin{aligned} &2\Phi_{002}(\boldsymbol{r}) - \Phi_{200}(\boldsymbol{r}) - \Phi_{020}(\boldsymbol{r}) \\ &\quad = \text{定数} \times r^2 \mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2}(3\cos^2\theta - 1) = \text{定数} \times r^2 \mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2} Y_2^0(\theta, \phi) \end{aligned}$$

は最もエネルギーの低い d 状態 $\psi_{120}(\boldsymbol{r})$ である (節はない)．結果として，残りの四つの線形独立な状態も d 状態でなければならず，

$$\psi_{12m}(\boldsymbol{r}) = \text{定数} \times r^2 \mathrm{e}^{-\alpha^2 r^2/2} Y_2^m(\theta, \phi) \qquad (m = 2, \ldots, -2)$$

となる．

2.10 $f = \exp(-\xi^2/2)$ とおくと，式 (2.165) は次のようになる．

$$\mathrm{D}(\mathrm{e}^{-\xi^2}) = \mathrm{e}^{-\xi^2/2}(\mathrm{D} - \xi)\mathrm{e}^{-\xi^2/2}$$

この手順を n 回繰り返して $\mathrm{D}^n(\mathrm{e}^{-\xi^2})$ を計算することで，求めるべき結果が出る．

2.11 式 (2.116) に相当する 3 次元の式から，次式が得られる．

$$\phi(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \frac{\mathrm{e}^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0{}^3}} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{8a_0{}^3}{\hbar^3}\right)^{1/2} \frac{1}{(1+p^2a_0{}^2/\hbar^2)^2} \quad (1)$$

式 (2.126) と同様に，運動量分布，つまり電子が $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ の範囲内で $\boldsymbol{p}$ の運動量をもつ確率は，$|\phi(\boldsymbol{p})|^2\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ で与えられる．式 (1) は $p=|\boldsymbol{p}|$ のみの関数，すなわち $\phi(\boldsymbol{p})=\phi(p)$ である．これは，ψ が r のみの関数であるということから出てくる．したがって，運動量分布は運動量空間において等方的であり，運動量の大きさが p と $p+\mathrm{d}p$ の範囲内にある確率は

$$|\phi(p)|^2 4\pi p^2 \mathrm{d}p = \frac{32a_0{}^3}{\pi\hbar^3} p^2 \mathrm{d}p \frac{1}{(1+p^2a_0{}^2/\hbar^2)^4}$$

となる．

3 章

3.1 交換関係 (3.44) は，式 (3.6) の $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ の交換関係から交換子の恒等式 (3.5) を用いて，得られる．いくつかの典型的な証明は以下の通りである．

$$[l_x, x] = [yp_z - zp_y, x] = 0$$

$$[l_x, y] = [yp_z - zp_y, y] = -z[p_y, y] = \mathrm{i}\hbar z$$

$$\begin{aligned}[l_x, l_y] &= [yp_z - zp_y, l_y] = y[p_z, l_y] - [z, l_y]p_y \\ &= y(-\mathrm{i}\hbar p_x) - (-\mathrm{i}\hbar x)p_y = \mathrm{i}\hbar l_z,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[l_x, \boldsymbol{l}^2] &= [l_x, l_y{}^2] + [l_x, l_z{}^2] \\ &= [l_x, l_y]l_y + l_y[l_x, l_y] + [l_x, l_z]l_z + l_z[l_x, l_z] \\ &= (\mathrm{i}\hbar l_z)l_y + l_y(\mathrm{i}\hbar l_z) + (-\mathrm{i}\hbar l_y)l_z + l_z(-\mathrm{i}\hbar l_y) = 0\end{aligned}$$

3.2 $\partial V_1(\boldsymbol{r})/\partial z = \partial V_2(\boldsymbol{r})/\partial x = \partial V_2(\boldsymbol{r})/\partial y = 0$ より，式 (3.30) は次式を与える．

$$[p_z, V_1(\boldsymbol{r})] = 0, \quad [p_x, V_2(\boldsymbol{r})] = [p_y, V_2(\boldsymbol{r})] = 0$$

$\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}$ の場合に式 (3.30) を得たのと同様に，

$$[l_z, V(\boldsymbol{r})] = -\mathrm{i}\hbar\partial V(\boldsymbol{r})/\partial\phi$$

が得られる．球極座標では $\rho = r\sin\theta, z = r\cos\theta$ である．したがって，

$$[l_z, V_1(\boldsymbol{r})] = 0, \quad [l_z, V_2(\boldsymbol{r})] = 0$$

また，$V_3(\boldsymbol{r})$ は $\boldsymbol{l}^2, l_x$ と交換する．そして運動エネルギー演算子 $\boldsymbol{p}^2/2m$ は，$\boldsymbol{p}, \boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{l}$ と交換する．その結果として，(i) ポテンシャル $V_1(\boldsymbol{r})$ の場合，p_z と l_z が，(ii) $V_2(\boldsymbol{r})$ の場合は p_x, p_y, l_z が，(iii) $V_3(\boldsymbol{r})$ の場合は $\boldsymbol{l}^2$ と l_x が運動の定数になる．加えて，ハミルトニアンが時間に依存しないので，エネルギーは三つの場合すべてにおいて保存する．

3.3

$$\left.\begin{array}{l}[x_n, p_{nx}] = [y_n, p_{ny}] = [z_n, p_{nz}] = \mathrm{i}\hbar \qquad (n=1,2)\\ \text{これ以外のすべての}\boldsymbol{r}_m, \boldsymbol{p}_n(m,n=1,2)\text{の交換子はゼロになる．}\end{array}\right\} \tag{1}$$

$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$ として，

$$[\boldsymbol{p}_n, V(r)] = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla}_n V(r) = -\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \boldsymbol{\nabla}_n r$$

を得る [式 (3.30) 参照]．$\boldsymbol{\nabla}_1 r = -\boldsymbol{\nabla}_2 r$ より，$[\boldsymbol{P}, V(r)] = 0$ である．式 (1) から，$\boldsymbol{P}$ もまた (3.45) 内の運動演算子と交換する．したがって $[\boldsymbol{P}, H] = 0$ である．すなわち (孤立した系の) 全運動量は古典物理学と同様に，運動の定数である．

問題 1.5 とその解答で定義されたを $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{p}$ 用いて，また $R_x = X, r_x = x$, などと書くとすると，式 (1) は

$$\left.\begin{array}{l}[R_j, P_k] = [r_j, p_k] = \mathrm{i}\hbar\delta_{jk} \qquad (j,k = x,y,z)\\ \text{これ以外のすべての } \boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{p} \text{ の交換子はゼロになる．}\end{array}\right\} \tag{2}$$

となる．(質量中心座標と相対座標の両方に関わる交換子はすべてゼロになることに注意しよう．) 問題 1.5 で，次式を示した．

$$H = \frac{1}{2M}\boldsymbol{P}^2 + \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2 + V(r) \tag{3}$$

したがって，式 (2) から $[\boldsymbol{P}, H] = 0$ であり，これは前に見た通りである．

3.4 エルミート条件 (1.12) を続けて A, B に適用することで，次式が得られる．

$$\int \psi^*(\mathrm{i}AB)\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \mathrm{i}\int (A\psi)^* B\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \mathrm{i}\int (BA\psi)^*\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \int (-\mathrm{i}BA\psi)^*\psi\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{1}$$

式 (1) の A と B を交換して，得られる式を (1) から引くと，$C = \mathrm{i}[A, B]$ がエルミート的であることが得られる．もしも C が数ならば，これは $C^* = C$ を意味する．

3.5 $\psi(-x) = \psi(x)$ より，$\langle x\rangle = \langle p_x\rangle = 0$ である．したがって，

$$E = \langle H\rangle = \frac{1}{2m}\langle {p_x}^2\rangle + \frac{1}{2}m\omega^2\langle x^2\rangle = \frac{1}{2m}(\Delta p_x)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2(\Delta x)^2 \tag{1}$$

となる．基底状態では，積 $(\Delta x)(\Delta p_x)$ が不確定性原理 (3.34) と矛盾しない最小値をとることが期待される，つまり $\Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar/(\Delta x)$ である．この式を (1) に代入して，$(\Delta x)^2$ に関して E を最小にすると，$E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ と見積もられる．これはたまたま厳密な基底状態のエネルギーになっているが，それは調和振動子の基底状態波動関数 (2.137) の特別な形の結果である．

3.6 $\langle x\rangle = 0, \langle x^2\rangle = 1/2a$ である．その結果，$\Delta x = 1/\sqrt{2a}$ となる．

$$\begin{aligned}&p_x\psi = -\mathrm{i}\hbar\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x = \mathrm{i}\hbar a x\psi; \quad \text{したがって} \quad \langle p_x\rangle = 0\\ &{p_x}^2\psi = -\mathrm{i}\hbar\mathrm{d}(\mathrm{i}\hbar a x\psi)/\mathrm{d}x = \hbar^2 a\psi - \hbar^2 a^2 x^2\psi\end{aligned}$$

ゆえに，$\langle {p_x}^2\rangle = \hbar^2 a - \hbar^2 a^2\langle x^2\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2 a^2$, そして$\Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{2a}$.

結論：(1) $\Delta x\Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar$，すなわち，ガウス型波束の場合，積 $\Delta x\Delta p_x$ は不確定性原理で許される最小値を実現している．他の形の波束の場合は，$\Delta x\Delta p_x$ はもっと大きな値をとる．(2) a が増加するにつれて，$\Delta x = 1/\sqrt{2a}$ は減少する．つまり，波束

はより局所的になる．これは，運動量の広がりがより大きくなることの代償として生じる．すなわち，$\Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{2a}$.

1 次元調和振動子の基底状態波動関数 (2.137) は，式 (3.46) の形になる．これは，前の問題 3.5 の結果を説明する．

3.7 運動量固有状態による $\psi(x)$ の展開は，式 (2.115)，(2.116) で与えられる．結果として

$$|\phi(p)|^2 = \frac{1}{\hbar\sqrt{\pi a}}\mathrm{e}^{-p^2/a\hbar^2}$$

が得られる．$|\psi(x)|^2$ と同様に，これはガウス分布である．$p=0$ を中心に，標準偏差は $\Delta p_x = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{2a}$ となっていて，問題 3.6 で見た通りである．

4 章

4.1 4.3 節の式 (4.49)–(4.51) のように進むと，式 (4.78) で

$$L_z = -\mathrm{i}\hbar\sum_{n=1}^{N}\partial/\partial\phi_n = \sum_{n=1}^{N} l_{nz}$$

となるものが得られる．明らかに，L_z は多粒子系の全角運動量 $\boldsymbol{L}$ の z 成分である．同様の結果がこれ以外の成分についても成り立つ．あらゆる回転のもとでの $f(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$ の不変性は，$L_j f = 0$, $j = x, y, z$ などを意味し，これは 4.3 節での 1 粒子での結果に対比される．

4.2

$$\begin{aligned}[L_x, L_y] &= [l_{1x}+l_{2x}, l_{1y}+l_{2y}] \\ &= [l_{1x}, l_{1y}] + [l_{2x}, l_{2y}] = \mathrm{i}\hbar(l_{1z}+l_{2z}) = \mathrm{i}\hbar L_z \qquad (4.80\mathrm{a}) \\ [\boldsymbol{L}^2, l_{1x}] &= [\boldsymbol{l}_1{}^2 + \boldsymbol{l}_2{}^2 + 2\boldsymbol{l}_1\cdot\boldsymbol{l}_2, l_{1x}] = 2\sum_j [l_{1j}, l_{1x}]l_{2j} \\ &= 2(-\hbar l_{1z}l_{2y} + \mathrm{i}\hbar l_{1y}l_{2z}) \neq 0 \qquad (1)\end{aligned}$$

これは，式 (4.80c) の証明になっている．式 (1) の粒子のラベル 1 と 2 を入れ換えて得られる式を式 (1) に加えたものは，式 (4.80a) の第 2 式を与える．最後に，

$$[\boldsymbol{l}_1{}^2, L_j] = [\boldsymbol{l}_1{}^2, l_{1j}] = 0, \qquad [\boldsymbol{l}_1{}^2, \boldsymbol{L}^2] = 2[\boldsymbol{l}_1{}^2, \boldsymbol{l}_1\cdot\boldsymbol{l}_2] = 0 \qquad (4.80\mathrm{b})$$

4.3 並進あるいは回転のもとで不変であるという規準は，一つの例外を除いて，問題 3.2 で与えられた解答を再現する．$V_3(\boldsymbol{r})$ で $\boldsymbol{l}^2$ が保存することは，この方法では出すことができない．V_3 は x 軸についての回転に対してのみ不変である．それにもかかわらず，$\boldsymbol{l}^2$ は V_3 と交換し，保存される．

さらに，空間反転を考えると，パリティは V_1, V_3 で保存するが，V_2 は保存しない．

4.4 $(1\mathrm{s})^2(nl)$ 状態の波動関数は，次の形になる．

$$\psi_{1\mathrm{s}}(r_1)\psi_{1\mathrm{s}}(r_2)R_{nl}(r_3)Y_l^m(\theta_3,\phi_3) \qquad (1)$$

反転 $(r,\theta,\phi)\to(r,\pi-\theta,\phi+\pi)$ のもとでは，波動関数 (1) には $(-1)^l$ が掛けられる．つまり，パリティ $(-1)^l$ をもっている．基底状態 $(1\mathrm{s})^2(2\mathrm{s})$ は正のパリティをも

つ．したがって，ラポルテの規則 (4.30) は l =奇数の場合，遷移 $(1s)^2(nl) \to (1s)^2(2s)$ を許容する．たとえば p 状態からの遷移を許す．l =偶数の場合の遷移は禁止する．たとえば s 状態や d 状態からの遷移は禁制である．実際には，角運動量選択則 (4.36) が電気双極子遷移の場合，これをさらに $(1s)^2(np) \to (1s)^2(2s)$ のみに制限する．

4.5 変換 $\boldsymbol{r}_j \to \boldsymbol{r}'_j = -\boldsymbol{r}_j$ $(j = 1, \ldots, Z)$ のもとで，演算子 $\sum x_j z_j$ は不変である．したがって，もし ψ_i と ψ_f がパリティ Π_i および $\Pi_\mathrm{f}(=\pm)$ をもつなら，$Q_\mathrm{fi} = \Pi_\mathrm{f}\Pi_\mathrm{i}Q_\mathrm{fi}$ であり，$Q_\mathrm{fi} \neq 0$ のとき $\Pi_\mathrm{f} = \Pi_\mathrm{i}$ となる．パリティは電気 4 重極遷移において変化しない．

5　章

5.2 σ_z はすでに対角化されている．一般のエルミート行列 A の場合，その固有値 a は

$$\det(A_{ij} - a\delta_{ij}) = 0 \tag{1}$$

から得られる．各々のパウリ行列に対して，式 (1) は $a = \pm 1$ を与える．(そのはずである！) 固有状態 $\begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix}$ は

$$\sigma_x \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix} = a \begin{bmatrix} \lambda \\ \mu \end{bmatrix}, \quad \text{etc.}$$

の解である．たとえば，固有値 $+1$ に属する σ_x の規格化された固有状態は，$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$ である．

5.3 式 (5.56) から出発すると，$\frac{1}{2}\hbar\cos\theta$ が得られる．

5.4 5.5.2 項の式 (5.83a)–(5.83c) で，状態 $|1,1,L,L\rangle$, $L = 2,1,0$ を得た．$|1,1,2,-2\rangle$ は自明である．$L = 2$ と $L = 1$ の状態は，粒子のラベル 1 と 2 に関してそれぞれ対称および反対称であるので，状態 $|1,1,2,\pm 1\rangle, |1,1,1,0\rangle$ および $|1,1,1,-1\rangle$ はただちにわかる．たとえば，

$$|1,1,2,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_1^0(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2) + Y_1^1(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2)$$

である．

状態 $|1,1,2,0\rangle$ は

$$|1,1,2,0\rangle = aY_1^{-1}(\Omega_1)Y_1^1(\Omega_2) + bY_1^0(\Omega_1)Y_1^0(\Omega_2) + aY_1^1(\Omega_1)Y_1^{-1}(\Omega_2)$$

の形でなければならない．条件 $\langle 1,1,0,0|1,1,2,0\rangle = 0$ および $\langle 1,1,2,0|1,1,2,0\rangle = 1$ から $b = 2a$, $a = 1/\sqrt{6}$ が得られる．

5.5 固有状態を $|j,m\rangle$, $j = \frac{3}{2}$ または $\frac{1}{2}$ と表すとき，以下のようになる．

(a) $j = \frac{3}{2}$:

$$|\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\rangle = \psi_1\alpha \tag{1}$$

式 (5.28b) を使うと，式 (1) より

$$|\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}} j_- |\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{3}}(l_- + s_-)\psi_1\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}\psi_0\alpha + \psi_1\beta) \tag{2}$$

が得られる．状態 $|\frac{3}{2},-M\rangle$ は，一番簡単には $|\frac{3}{2},M\rangle$，式 (1),(2) で ψ_m を ψ_{-m} に置き換え，そして α と β を交換することによって，導かれる．(これらはもちろん下降演算子 j_- を用いても得ることができる．二つの方法によって得られた状態は，全体の位相因子 -1 だけ異なる．)

(b) $j=\frac{1}{2}$：状態 $|\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle$ は $|\frac{3}{2},\pm\frac{1}{2}\rangle$ と直交しなければならない．したがって，式 (2) から

$$|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_0\alpha-\sqrt{2}\psi_1\beta),\qquad |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle=\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_0\beta-\sqrt{2}\psi_{-1}\alpha) \tag{3}$$

となる．

5.6 陽子のスピンを組み合わせると，三つの 3 重項状態 ($S_{\rm pp}=1, M_{\rm pp}=1,0,-1$) と一つの 1 重項状態 ($S_{\rm pp}=0$) が生じる．中性子スピンと 3 重項 pp 状態とを組み合わせると，$S=\frac{3}{2}, M=\pm\frac{1}{2},\pm\frac{3}{2}$ あるいは $S=\frac{1}{2}, M=\pm\frac{1}{2}$ を生じる．中性子スピンと pp 1 重項状態とを組み合わせると，$S=\frac{1}{2}, M=\pm\frac{1}{2}$ を生じる．

1 と 2 が陽子を，3 が中性子を表すことにしよう．

(a) $S_{\rm pp}=0$ から生じる $S=\frac{1}{2}$ 状態：

$$|\tfrac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2)\alpha_3,\qquad |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2)\beta_3 \tag{1}$$

(b) $S=\frac{3}{2}$ 状態：

$$|\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\rangle=\alpha_1\alpha_2\alpha_3,\quad \text{etc.} \tag{2}$$

($|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle$ は粒子のラベルに関して対称なので，それ以外の $S=\frac{3}{2}$ 状態も対称でなければならない．)

(c) $S_{\rm pp}=1$ から生じる $S=\frac{1}{2}$ 状態：これらの状態を，$S_{\rm pp}=0$ から生じる状態 (1) と区別するために，$|\frac{1}{2},M\rangle'$ と表すことにする．状態 $|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle'$ は

$$|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle'=A_1\beta_1\alpha_2\alpha_3+A_2\alpha_1\beta_2\alpha_3+A_3\alpha_1\alpha_2\beta_3 \tag{3}$$

の形をしていなければならない．直交条件と規格化条件

$$\langle\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle'=\langle\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle'=0,\quad {}'\langle\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle'=1 \tag{4}$$

が A_1,A_2,A_3 を決定し，

$$|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle'=\frac{1}{\sqrt{3}}\left\{\sqrt{2}\alpha_1\alpha_2\beta_3-\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2+\beta_1\alpha_2)\alpha_3\right\} \tag{5}$$

を与える．式 (5) で，スピン上向きおよびスピン下向き状態 α,β を入れ換えると，$|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle'$ が得られる．[前問の解答の式 (3) と，式 (5) および $|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle'$ を比較してみよ．たかだか位相因子 (-1) を除いて両者は一致する．すなわち，どちらの場合も角運動量 1 と $\frac{1}{2}$ を組み合わせて，合成した結果 $\frac{1}{2}$ を得ている．同様の対応づけが，これら二つの問題での角運動量 $\frac{3}{2}$ をもつ状態の間にも存在する．]

5.7 $\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\frac{1}{2}(\boldsymbol{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2)$ であり，$\boldsymbol{S}^2$ は 1 重項および 3 重項状態についてそれぞれ固有値 $0, 2\hbar^2$ をもつので，

$$H|0,0\rangle=-\tfrac{3}{4}A\hbar^2|0,0\rangle,\quad H|1,M\rangle=\tfrac{1}{4}A\hbar^2|1,M\rangle,\quad M=1,0,-1$$

となる．したがって，1 重項および 3 重項の相互作用エネルギーは $E_s=-\frac{3}{4}A\hbar^2, E_t=\frac{1}{4}A\hbar^2$ である．

$$(s_{1z}-s_{2z})\alpha_1\alpha_2=0, \qquad (s_{1z}-s_{2z})\beta_1\beta_2=0,$$
$$(s_{1z}-s_{2z})\alpha_1\beta_2=\hbar\alpha_1\beta_2, \quad (s_{1z}-s_{2z})\beta_1\alpha_2=-\hbar\beta_1\alpha_2,$$

より，次のようになる．

$$H'|1,\pm1\rangle=H|1,\pm1\rangle=E_t|1,\pm1\rangle,$$
$$H'|1,0\rangle=E_t|1,0\rangle+\lambda B\hbar|0,0\rangle, \quad H'|0,0\rangle=E_s|0,0\rangle+\lambda B\hbar|1,0\rangle \tag{1}$$

したがって，$|1,\pm1\rangle$ は前と同じエネルギー E_t をもつ H' の固有状態である．しかし，$|1,0\rangle$ と $|0,0\rangle$ はもはや H' の固有状態ではない．H' の残りの二つの固有状態は，

$$|E\rangle=a|1,0\rangle+b|0,0\rangle \tag{2}$$

の形をしていて，定数 a,b は次の式から決められる．

$$H'|E\rangle=E|E\rangle \tag{3}$$

式 (2) と式 (1) を式 (3) に代入して，得られた式と $|0,0\rangle$ および $|1,0\rangle$ とのスカラー積をとると，

$$a\lambda B\hbar+b(E_s-E)=0, \qquad a(E_t-E)+b\lambda B\hbar=0$$

が導かれる．これらの式の a/b の値を等しいとおくと，E に関する 2 次方程式が得られ，その解が二つのエネルギー固有値である．

5.8 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2, \boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\wedge\boldsymbol{p}$ (ここで$\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{p}$は，二つの核子の相対的な位置および運動量である), $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ とする．$\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\frac{1}{2}(\boldsymbol{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2)$ なので，V が，したがって重陽子ハミルトニアン $H\,(=-\hbar^2\nabla^2/2\mu+V$, $\mu=$ 重陽子の換算質量) が，$\boldsymbol{S}^2, S_z, \boldsymbol{L}^2, L_z$ と交換する．すなわち，S, L, M_S, M_L はよい量子数である．H が反転のもとで不変であるためパリティ Π もよい量子数である．[この場合では $\Pi=(-1)^L$，つまりパリティは L によって決まる．]

付加項のあるハミルトニアン $H'=H+V'$ はスカラーであり，ゆえに$\boldsymbol{J}^2, J_z$ と交換する．$\boldsymbol{r}$に依存するために，H' は$\boldsymbol{L}^2, L_z$ とは交換しない．スピン変数 $\boldsymbol{s}_1, \boldsymbol{s}_2$ に関して，V' は，それゆえ H' は対称である．したがって，スピン状態は粒子のラベル 1 と 2 に関して，対称または反対称でなければならない．つまり，1 重項状態および 3 重項状態であり，$S(=1$ または $0)$ はよい量子数のままである．(しかし M_S はそうではない．) パリティは引き続き保存される．なぜなら，H' は反転のもとで不変であるから，したがって S, J, M_J, Π がよい量子数である．(最後の結果をもっと代数的に導出することができる．

$$2(\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{s}_2\cdot\boldsymbol{r})=(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2-(\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{r})^2-(\boldsymbol{s}_2\cdot\boldsymbol{r})^2=(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2-\tfrac{1}{2}\hbar^2r^2$$

から，$\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$ を $\boldsymbol{S}^2$ で表すと，V' を次のように書くことができる．

$$V'=V_3(\boldsymbol{r})\frac{1}{2}\left[\frac{3(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})^2}{r^2}-\boldsymbol{S}^2\right]$$

これから，$[V',\boldsymbol{S}^2]=0, [V',S_z]\neq 0$ となる．)

5.9 式 (5.107) と (5.88) で $l_1=l_2=l$ とすると，

$$\Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1)=(-1)^L\Psi_{LM_L}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

となる．このことから求める結果が得られる．

6 章

6.1 フントの規則を配置 $(2\mathrm{p})^3$ に適用すると，完全に対称なスピン状態 $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ などをもつ $S=\frac{3}{2}$ が得られる．したがって，空間波動関数は $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3$ に関して完全反対称でなければならない．三つの波動関数 $\psi_{2,1,m}(\boldsymbol{r})$ からは一つだけ，反対称な波動関数をつくることができる．したがって，それはS状態 $(L=0)$ でなければならず，その項は $^4\mathrm{S}_{3/2}$ である．唯一の完全反対称な空間波動関数は行列式

$$\det(\psi_{2,1,1}(\boldsymbol{r}_1),\psi_{2,1,0}(\boldsymbol{r}_2),\psi_{2,1,-1}(\boldsymbol{r}_3))$$

であり，これは $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ などの対称な4重項スピン状態と掛け合わされなければならない．

6.2 六つの $(n\mathrm{p})$ 軌道関数は20個の反対称 $(n\mathrm{p})^3$ 状態を生み出す．前問では，$^4\mathrm{S}$ が唯一の $S=\frac{3}{2}$ 多重項であることを見た．残りはすべて $S=\frac{1}{2}$ でなければならない．

$l_1=l_2=1$ を合わせると，合成軌道角運動量 $L_{12}=0,1,2$ が得られる．これと $l_3=1$ を組み合わせると，$(L_{12}=1$ から $)$ 一つだけ $L=0$ 状態を生じ，これが上記の $^4\mathrm{S}$ 多重項を担っている．つまり，$^2\mathrm{S}$ 多重項はない．パウリの原理を無視すると，これは，それぞれ 6, 14, 20 個の状態からなる $^2\mathrm{P}$, $^2\mathrm{D}$, $^2\mathrm{F}$ 多重項である可能性が残る．20個の状態のうち四つは $^4\mathrm{S}$ 多重項からなり，残りの16個を説明する必要がある．したがって，残りの多重項は $^2\mathrm{P}$ と $^2\mathrm{D}$ 多重項でなければならない．

6.3 式(6.24a)から式(6.24d)の電気双極子選択則によって許される遷移は，(a),(b),(d),(f),(h)である．これらのうち，(b),(f) は $\Delta S\neq 0$ である．つまり，選択則(6.24e)を破り，スピン–軌道相互作用が存在することによる LS 結合の破れを通じてのみ起こる．

6.4 $\Pi_\mathrm{f}=\Pi_\mathrm{i},\Delta J=0,\pm1,\Delta M=0,\pm1$; $J_\mathrm{i}=0\rightarrow J_\mathrm{f}=0$ は厳密に禁止される．

$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$ なら，$[\boldsymbol{J},H]=0$ である．ここで，H は原子のハミルトニアンである．これより，

$$0=\langle\mathrm{f}|\boldsymbol{J}H-H\boldsymbol{J}|\mathrm{i}\rangle=(E_\mathrm{i}-E_\mathrm{f})\langle\mathrm{f}|\boldsymbol{J}|\mathrm{i}\rangle$$

となり，$E_\mathrm{f}\neq E_\mathrm{i}$ の場合 $\langle\mathrm{f}|\boldsymbol{J}|\mathrm{i}\rangle=0$ である．したがって，磁気双極子行列要素(6.32)は $\langle\mathrm{f}|\boldsymbol{S}|\mathrm{i}\rangle$ になる．もし LS 結合が厳密に成り立つなら，$[\boldsymbol{S},H]=0$ となり，$E_\mathrm{f}\neq E_\mathrm{i}$ の場合 $\langle\mathrm{f}|\boldsymbol{S}|\mathrm{i}\rangle=0$ である．

6.5 一般性を失わずに，$\hat{\boldsymbol{a}}=\hat{\boldsymbol{z}}=(0,0,1)$, $\hat{\boldsymbol{b}}=\hat{\boldsymbol{n}}=(\sin\theta,0,\cos\theta)$ のように軸を選ぶことができる．$\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\hat{\boldsymbol{z}}$ の固有状態を α_2,β_2，$\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\hat{\boldsymbol{n}}$ の固有状態を α_2',β_2' と書くと，

$$\alpha_2=\alpha_2'c-\beta_2's,\qquad \beta_2=\alpha_2's+\beta_2'c$$

となる．ここで，$c\equiv\cos(\frac{1}{2}\theta), s\equiv\sin(\frac{1}{2}\theta)$ である．この式は，式(5.55)から得られ，そこでは α_2,β_2 を $|\alpha\rangle,|\beta\rangle$，$\alpha_2',\beta_2'$ を $|\hat{\boldsymbol{n}}+\rangle,|\hat{\boldsymbol{n}}-\rangle$ とおいている．まともに直接計算すると，

$$\chi_0=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\alpha_2's+\alpha_1\beta_2'c-\beta_1\alpha_2'c+\beta_1\beta_2's)\tag{1}$$

が得られる．粒子1と2がそれぞれ $\hat{\boldsymbol{a}}$ と $\hat{\boldsymbol{b}}$ に平行なスピンをもつ確率 $\langle\hat{\boldsymbol{a}}+,\hat{\boldsymbol{b}}+\rangle$ は，(1)の $\alpha_1\alpha_2'$ の係数の2乗で与えられる．つまり，

$$\langle\hat{\boldsymbol{a}}+,\hat{\boldsymbol{b}}+\rangle=\tfrac{1}{2}\sin^2(\tfrac{1}{2}\theta)$$

であり，式(6.30)と一致する．

6.6 前問と同様に軸を選べば，

$$\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{a}} = \sigma_{1z}, \quad \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{b}} = \sigma_{2x}\sin\theta + \sigma_{2z}\cos\theta$$

$$\begin{aligned}&\langle\chi_0|(\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\hat{\boldsymbol{a}})(\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\hat{\boldsymbol{b}})|\chi_0\rangle\\ &\quad= \tfrac{1}{2}\langle\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2|\sigma_{1z}(\sigma_{2x}\sin\theta+\sigma_{2z}\cos\theta)|\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2\rangle\\ &\quad= \tfrac{1}{2}\{\langle\alpha_1|\sigma_{1z}|\alpha_1\rangle\langle\beta_2|\sigma_{2z}\cos\theta|\beta_2\rangle+\langle\beta_1|\sigma_{1z}|\beta_1\rangle\langle\alpha_2|\sigma_{2z}\cos\theta|\alpha_2\rangle\}\\ &\quad= -\cos\theta\end{aligned}$$

となる．同じ結果が前問の解答から得られる．

$$\begin{aligned}&\langle\chi_0|(\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\hat{\boldsymbol{a}})(\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\hat{\boldsymbol{b}})|\chi_0\rangle\\ &\quad= \langle\hat{\boldsymbol{a}}+,\hat{\boldsymbol{b}}+\rangle+\langle\hat{\boldsymbol{a}}-,\hat{\boldsymbol{b}}-\rangle-\langle\hat{\boldsymbol{a}}+,\hat{\boldsymbol{b}}-\rangle-\langle\hat{\boldsymbol{a}}-,\hat{\boldsymbol{b}}+\rangle=-\cos\theta\end{aligned}$$

この相関は，ベルの不等式の別の定式化に行き着く．[D. Harrison, *Am. J. of Phys.*, **50** (1982), 811 参照．]

7 章

7.1 電子の静電エネルギーの差，すなわち有限の大きさをもつ陽子の場におけるものと，点状の陽子の場での電子の静電エネルギーとの差を，摂動

$$V(r) = \begin{cases} \dfrac{-3e^2}{8\pi\varepsilon_0 R^3}\left(R^2 - \dfrac{1}{3}r^2\right) + \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} & (r < R) \\ 0 & (r > R) \end{cases}$$

として取り扱う．基底状態 $\psi_{1s}(r) = \mathrm{e}^{-r/a_0}(\pi {a_0}^3)^{-1/2}$ の場合，この摂動は，エネルギーのずれ

$$\Delta E^{(1)} = \langle\psi_{1s}|V(r)|\psi_{1s}\rangle = \int_0^R 4\pi r^2 \mathrm{d}r V(r)\mathrm{e}^{-2r/a_0}(\pi {a_0}^3)^{-1}$$

を与える．$R \ll a_0$ なので，$\mathrm{e}^{-2r/a_0} = 1$ とすることができる．これより，

$$\Delta E^{(1)} = \frac{4}{5}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \text{Ry}; \qquad R \sim 10^{-15}\ \text{m では，} \Delta E^{(1)} \sim 4\times 10^{-9}\ \text{eV}$$

が得られる．

7.2 摂動は $V'(x) = -eEx$ である．いま $V(x) = V(-x)$ であり，固有値 $E_n^{(0)}$ は縮退していないので，1 次のずれは

$$\Delta E_n^{(1)} = -eE\langle n|x|n\rangle = 0 \tag{1}$$

である．[式 (7.76) からも式 (1) が得られる．]

2 次の準位のずれは，式 (7.20) から，

$$E_n^{(2)} = \sum_{p\neq n}(-eE)^2\frac{|\langle p|x|n\rangle|^2}{\hbar\omega(n-p)}$$

となる．式 (7.76) より，$p = n\pm 1$ の項のみが寄与し，

$$E_n^{(2)} = \frac{e^2E^2}{\hbar\omega}\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\frac{n+1}{-1}+\frac{n}{1}\right) = \frac{-e^2E^2}{2m\omega^2}$$

を与える.

電場が存在する場合のハミルトニアンは,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - eEx$$

である. $\xi = x - eE/(m\omega^2)$ とすると,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\xi^2 - \frac{e^2E^2}{2m\omega^2}$$

が得られる. つまり, 準位 $E_n^{(0)}$ は**正確に** $-e^2E^2/(2m\omega^2)$ だけシフトする.

7.3 式 (7.41a), (7.41b) から,

$$E_{nl}^{(1)} = \langle\phi_{nl}|V(r)|\phi_{nl}\rangle = \sum_{m,m'} c_m^* c_{m'}\langle u_{nlm}|V(r)|u_{nlm'}\rangle$$

となる. 波動関数 $u_{nlm}(\boldsymbol{r})$ は, $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$ の形をしているので,

$$\langle u_{nlm}|V(r)|u_{nlm'}\rangle = \int_0^\infty r^2\mathrm{d}r|R_{nl}(r)|^2V(r)\delta_{mm'}$$

が得られる. $\displaystyle\sum_m |c_m|^2 = 1$ より, 結果として

$$E_{nl}^{(1)} = \int_0^\infty r^2\mathrm{d}r|R_{nl}(r)|^2V(r)$$

となり, 係数 c_m に依存しない.

7.4 H_0 と同様に, V は回転のもとで不変なので, 準位のずれは磁気量子数 m に依存せず, 次のようになる.

$$\begin{aligned}
E_{\mathrm{mass}}^{(1)}(nl) &= \langle nlm|V|nlm\rangle \\
&= \frac{-1}{2\mu c^2}\langle nlm|{H_0}^2 - H_0V_\mathrm{c} - V_\mathrm{c}H_0 + V_\mathrm{c}^2|nlm\rangle \\
&= \frac{-1}{2\mu c^2}\langle nlm|{E_n}^2 - 2E_nV_\mathrm{c} + V_\mathrm{c}^2|nlm\rangle \\
&= \frac{-1}{2\mu c^2}\left[{E_n}^2 + \frac{2E_ne^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle nlm|\frac{1}{r}|nlm\rangle + \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\langle nlm|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle\right]
\end{aligned}$$

$e^2/(4\pi\varepsilon_0) = 2n^2a_0|E_n|$ と式 (7.78) を代入すると,

$$E_{\mathrm{mass}}^{(1)}(nl) = -\frac{|E_n|^2}{2\mu c^2}\left(\frac{8n}{2l+1} - 3\right) \tag{1}$$

が得られる. 式 (1) の $|E_n|$ の 2 乗のうちの片方を $|E_n| = (e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c)^2\mu c^2/(2n^2)$ と書くと, 求めるべき結果 (7.77) が得られる.

7.5 スペクトルは図 7.2 に示されている. 三つの項のランデの g 因子は, $g(^2\mathrm{S}_{1/2}) = 2, g(^2\mathrm{P}_{1/2}) = \frac{2}{3}, g(^2\mathrm{P}_{3/2}) = \frac{4}{3}$ である. それぞれの原子準位を $(^{2S+1}L_J, M)$ で書き

表すと，遷移 $(^2\mathrm{P}_{1/2}, M') \to (^2\mathrm{S}_{1/2}, M)$ の場合の振動数は，式 (7.70a) から，次式によって得られる．

$$\begin{aligned}\nu[(^2\mathrm{P}_{1/2}, M') \to (^2\mathrm{S}_{1/2}, M)] &= \nu_1 + \frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}[g(^2\mathrm{P}_{1/2})M' - g(^2\mathrm{S}_{1/2})M] \\ &= \nu_1 + \frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}(\tfrac{2}{3}M' - 2M)\end{aligned}$$

したがって，D_1 線は以下の振動数をもつ四つのスペクトル線に分裂する．

$$\nu_1 \pm \frac{2}{3}\frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}, \quad \nu_1 \pm \frac{4}{3}\frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}$$

同様に，D_2 線は以下の振動数をもつ六つのスペクトル線に分裂する．

$$\nu_2 \pm \frac{1}{3}\frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}, \quad \nu_2 \pm \frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}, \quad \nu_2 \pm \frac{5}{3}\frac{\mu_\mathrm{B} B}{h}$$

7.6 この問題の解答，すなわち図 7.2 のようなエネルギー準位の図は，Kuhn, p.290, Fig.V.8 に見いだされる．

7.7 準位間隔は $\delta = h\Delta\nu = hc\Delta\lambda/\lambda^2$ である．したがって，式 (7.71) から，

$$g = \frac{\delta}{\mu_\mathrm{B} B} = \frac{hc\Delta\lambda}{\mu_\mathrm{B} B\lambda^2} = 1.0$$

となる．基底状態は $^1\mathrm{S}_0$ なので，3 本の線は $J = 1$ であることを示唆する．g の定義，式 (7.70b) より，$L = 1, S = 0$，つまり，上の項は $^1\mathrm{P}_1$ であると推論できる．[その遷移は，電気双極子遷移 $(6\mathrm{s})(6\mathrm{p})^1\mathrm{P}_1 \to (6\mathrm{s})^2\ {}^1\mathrm{S}_0$ である．]

7.8 スピン–軌道相互作用は 3 本の準位をつくり，それらは $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ で，それぞれ $(2J+1)$ 重に縮退していて，$-\frac{5}{2}A\hbar^2, -A\hbar^2, \frac{3}{2}A\hbar^2$ だけ準位がずれる．

弱い場の場合：これらの準位はそれぞれ $(2J+1)$ 個の等間隔の準位に分裂し，その間隔は，$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ に対してそれぞれ $\frac{8}{3}\mu_\mathrm{B} B, \frac{26}{15}\mu_\mathrm{B} B, \frac{8}{5}\mu_\mathrm{B} B$ となる．

強い場の場合：スピン–軌道相互作用を無視すると，$^4\mathrm{P}$ 準位は等間隔 $\mu_\mathrm{B} B$ の 9 本の準位に分裂する．このうちの 3 本（どの 3 本か？）は 2 重に縮退している．スピン–軌道相互作用は，9 本の準位のうち 4 本は変えず，残りの準位にずれと分裂の両方または一方を引き起こす．後者のうちの一つは，2 重に縮退したままである．

8 章

8.1 $\psi_\mathrm{T} = C\exp(-ax^2)$ ととろう．この試行関数は要求される特性 (節がない，正のパリティ，局在している) を満たしている．C は規格化によって，パラメータ a は $\langle\psi_\mathrm{T}|H|\psi_\mathrm{T}\rangle$ を最小にするという条件によって決定される．関連する積分は，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-2ax^2} = \left(\frac{\pi}{2a}\right)^{1/2}$$

を $2a$ に関して繰り返し微分することによって得られる．計算は運動エネルギーの積分の場合の式 (8.14) と類似の結果を用いると簡単になる．上限値として

$$\left(\frac{3Am}{4\hbar^2}\right)^{1/3}\left(\frac{3\hbar^2}{4m}\right)$$

が得られる．

8.2 エネルギー固有状態はパリティの固有状態でなければならず，また第 n 励起状態は，内部に n 個の節をもたなければならない．したがって，第 1 および第 2 励起状態の試行関数としてそれぞれ

$$\psi_1(x) = C_1 x \mathrm{e}^{-\alpha x^2/2}, \quad \psi_2(x) = C_2(1+\gamma x^2)\mathrm{e}^{-\beta x^2/2}$$

をとろう．ここで，$C_1, C_2, \alpha, \beta, \gamma$ はこれから決められるべき量である．次の要求をする．

$$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = 0, \quad \langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0, \quad \langle\psi_2|\psi_0\rangle = 0$$

これらの式のうち，はじめの 2 式はパリティから得られる．最後の式を使って，γ を決定する．C_1 と C_2 は規格化から，α と β は変分法から得られる．この試行関数は，実際のエネルギー固有状態の形をしているため，上限として正確なエネルギー固有値 $\frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega$ が得られる．(2.7 節と比較せよ．)

8.3

$$\psi_{\mathrm{T}}(r) = A\exp(-\beta r/2a)$$

は $r=0$ および $r=\infty$ で正しくふるまう s 状態である．A は規格化によって決められる．

$$\langle\psi_{\mathrm{T}}|H|\psi_{\mathrm{T}}\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\beta}{2a}\right)^2 - \frac{4\hbar^2}{3ma^2}\left(\frac{\beta}{\beta+1}\right)^3$$

を β に関して最小にすると，$\beta=1$ を与え，したがって基底状態のエネルギーに対して上限値 $-\hbar^2/(24ma^2)$ が得られる．

8.4 $|\psi_1\rangle$ と $|\psi_2\rangle$ が，それぞれポテンシャル V_1 と V_2 における規格化された基底状態なら，つまり，$H_i|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ $(i=1,2)$ なら，そのとき，

$$E_1 = \langle\psi_1|H_1|\psi_1\rangle \le \langle\psi_2|H_1|\psi_2\rangle \le \langle\psi_2|H_2|\psi_2\rangle = E_2$$

である．ここで，はじめの不等式は 8.1 節の変分原理から，次の不等式は $V_1(\boldsymbol{r}) \le V_2(\boldsymbol{r})$ からそれぞれ導かれる．

この結果から，たとえば，中心力ポテンシャル $V(r)$ の中で運動する粒子の場合，最低の p 状態のエネルギーは最低の s 状態のエネルギーより上に存在すること，などがわかる．

9 章

9.1 スピンの運動方程式は，

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B\sigma_z|\psi(t)\rangle \tag{1}$$

である．一般的なスピン状態 $|\psi(t)\rangle$ を，σ_x のスピン上向きおよびスピン下向き固有状態

$$|\lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\1\end{bmatrix}, \quad |\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}1\\-1\end{bmatrix}$$

の重ね合せで書き表す．

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|\lambda\rangle + b(t)|\mu\rangle \tag{2}$$

式 (2) を式 (1) に代入すると，

$$\mathrm{i}\hbar\dot{a}|\lambda\rangle + \mathrm{i}\hbar\dot{b}|\mu\rangle = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B(a|\mu\rangle + b|\lambda\rangle)$$

が得られ，$|\lambda\rangle, |\mu\rangle$ の係数を取り出すと，

$$\mathrm{i}\dot{a} = -\tfrac{1}{2}\gamma Bb, \qquad \mathrm{i}\dot{b} = -\tfrac{1}{2}\gamma Ba$$

となる．これらの方程式を初期条件 $a(0) = 1, b(0) = 0$ のもとで解くと，

$$a(t) = \cos(\tfrac{1}{2}\gamma Bt), \qquad b(t) = \mathrm{i}\ \sin(\tfrac{1}{2}\gamma Bt)$$

が得られる．したがって，

(a) $\Pr(s_x = \tfrac{1}{2}\hbar, t) = |a(t)|^2 = \cos^2(\tfrac{1}{2}\gamma Bt)$;
(b) $\Pr(s_x = -\tfrac{1}{2}\hbar, t) = |b(t)|^2 = \sin^2(\tfrac{1}{2}\gamma Bt)$;
(c) σ_z のスピン上向きおよびスピン下向きの固有状態 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ で表すと，次のようになる．

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)|\alpha\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}(a-b)|\beta\rangle$$

以上より，

$$\Pr(s_z = \tfrac{1}{2}\hbar, t) = \tfrac{1}{2}|a+b|^2 = \tfrac{1}{2}|\exp(\tfrac{1}{2}\mathrm{i}\gamma Bt)|^2 = \tfrac{1}{2}$$

9.2 式 (9.74a)，(9.74b) で特徴づけられる系は，9.2 節で学んだ．しかし，この問題は 9.2 節の知識を前提としない．

$|u_1\rangle$ と $|u_2\rangle$ を，σ_z のスピン上向きとスピン下向きの固有状態としよう．これらの状態では，H_0 は固有値 $E_1 = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0$ および $E_2 = \tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_0$ をもつ．$t = 0$ のとき，系は状態 $|u_2\rangle$ にある．1 次の摂動論では，時刻 t に系がスピン上向きの状態 $|u_1\rangle$ にある確率振幅 $c_1^{(1)}(t)$ は，式 (9.34b) から次の式で与えられる．

$$c_1^{(1)}(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t V_{12}(t')\exp(\mathrm{i}\omega_{12}t')\mathrm{d}t', \qquad \omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar = -\gamma B_0 \tag{1}$$

ここで，

$$V_{12}(t') = \langle u_1|V(t')|u_2\rangle = -\tfrac{1}{2}\gamma\hbar B_1\exp(-\mathrm{i}\omega t') \tag{2}$$

である．したがって，

$$c_1^{(1)}(t) = \frac{\mathrm{i}\gamma B_1}{\omega + \gamma B_0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\gamma B_0)/2}\sin\left[tfrac12(\omega + \gamma B_0)t\right] \tag{3}$$

が得られる．これから得られる $|\,c_1^{(1)}(t)|^2$ の表式は，式 (9.31) と一致する．

$\omega = \omega_{12}$ の場合，式 (3) から [つまり，直接には式 (1) と式 (2) から]

$$c_1^{(1)}(t) = \tfrac{1}{2}\mathrm{i}\gamma B_1 t, \qquad |c_1^{(1)}(t)|^2 = \tfrac{1}{4}(\gamma B_1)^2 t^2$$

が得られる．$t > 2/|\gamma B_1|$ では，確率 $|\,c_1^{(1)}(t)|^2$ は 1 より大きくなり，明らかに意味をなさない．摂動論が成り立つためには，$|\,c_1^{(1)}(t)|^2 \ll 1$，つまり $t \ll 2/|\gamma B_1|$ でなければならない．

9.3 式 (9.24) から $c_2(t)$ を消去すると，

$$\ddot{c}_1 + \mathrm{i}\Omega\dot{c}_1 = -(\tfrac{1}{2}\gamma B_1)^2 c_1 \tag{1}$$

が得られる．ここで，$\Omega = \omega - \omega_{12}$ である．$c_1 = \exp(\mathrm{i}pt)$ は，

$$p = -\tfrac{1}{2}\Omega \pm \tfrac{1}{2}\Delta$$

の場合の式 (1) の解である．ここで，

$$\Delta = +[(\gamma B_1)^2 + \Omega^2]^{1/2} = [(\gamma B_1)^2 + (\omega + \gamma B_0)^2]^{1/2}$$

である．

(1) の $c_1(0) = 0$ であるような解は

$$c_1(t) = a\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Omega t/2}\sin(\tfrac{1}{2}\Delta t) \tag{2}$$

であり，定数 a はもう一つの初期条件 $c_2(0) = 1$ から決まる．式 (9.24) の第 1 式と式 (2) より，

$$c_2(t) = \frac{a}{\mathrm{i}\gamma B_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Omega t/2}[\Delta\cos(\tfrac{1}{2}\Delta t) - \mathrm{i}\Omega\sin(\tfrac{1}{2}\Delta t)] \tag{3}$$

となり，$c_2(0) = 1$ は $a = \mathrm{i}\gamma B_1/\Delta$ を与える．a にこの値を用いると，式 (2) と式 (3) より，式 (9.27) および式 (9.28) が得られる．

9.4 電場の方向を z 軸にとろう．遷移 (1s)→(2p, $m = 0$) の確率振幅は，式 (9.34b) より，

$$c(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \langle 2\mathrm{p}, m = 0|V(t')|1\mathrm{s}\rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t'}\mathrm{d}t' \tag{1}$$

となる．ここで，$\omega = (E_{2\mathrm{p}} - E_{1\mathrm{s}})/\hbar$，また

$$V(t) = -e(-\mathcal{E}_0 z\mathrm{e}^{-t/\tau}) = e\mathcal{E}_0 r\cos\theta\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

である．水素的な状態 (2 章参照) では，以下のようになる．

$$|1\mathrm{s}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0{}^3}}\mathrm{e}^{-r/a_0}, \qquad |2\mathrm{p}, m = 0\rangle = \frac{r}{\sqrt{32\pi a_0{}^5}}\mathrm{e}^{-r/2a_0}\cos\theta$$

$$\begin{aligned}\langle 2\mathrm{p}, m = 0|V(t)|1\mathrm{s}\rangle &= e\mathcal{E}_0\mathrm{e}^{-t/\tau}\langle 2\mathrm{p}, m = 0|r\cos\theta|1\mathrm{s}\rangle \\ &= \frac{e\mathcal{E}_0\mathrm{e}^{-t/\tau}}{\pi a_0{}^4 a\sqrt{2}}\int_0^\infty \mathrm{d}r\, r^4\mathrm{e}^{-3r/2a_0}\int \mathrm{d}\Omega\cos^2\theta \\ &= \frac{e\mathcal{E}_0\mathrm{e}^{-t/\tau}}{\pi a_0{}^4 a\sqrt{2}}\left[\left(\frac{2a_0}{3}\right)^5 4!\right]\left[\frac{4\pi}{3}\right] \equiv A\mathrm{e}^{-t/\tau}\end{aligned} \tag{2}$$

式 (1)，(2) から，

$$c(t) = \frac{A}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t \exp(-t'/\tau + \mathrm{i}\omega t')\mathrm{d}t' = \frac{A}{\mathrm{i}\hbar}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t - t/\tau} - 1}{\mathrm{i}\omega - 1/\tau}$$

および，

$$|c(\infty)|^2 = \left|\frac{A}{\mathrm{i}\hbar(\mathrm{i}\omega - 1/\tau)}\right|^2 = \frac{2^{15}}{3^{10}}\frac{(e\mathcal{E}_0 a_0)^2}{(E_{2\mathrm{p}} - E_{1\mathrm{s}})^2 + (\hbar/\tau)^2}$$

が得られる．

9.5

$$V(t) = -Fx \ (0 < t < \tau), \qquad V(t) = 0 \quad (\text{それ以外の場合})$$

を摂動として取り扱う．振動の基底状態 $|0\rangle$ から第 1 励起状態 $|1\rangle$ への遷移の確率振幅は，式 (9.34b) より，

$$c(\tau) = \frac{-F}{\mathrm{i}\hbar}\langle 1|x|0\rangle \int_0^\tau \mathrm{d}t\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} = \frac{F}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\tau} - 1)$$

によって与えられる．ここでは，積分を実行して，行列要素 $\langle 1|x|0\rangle$ に対する式 (7.76) を使った．$|c(\tau)|^2$ は $\tau\omega = \pi, 3\pi, \ldots$ のときに，最大値 $2F^2/(\hbar m\omega^3)$ に達する．

9.6 K 中間子の一般的な状態を

$$|t\rangle = a_1(t)|K_1\rangle + a_2(t)|K_2\rangle \tag{1}$$

と書くことができる．$|t = 0\rangle = |K^0\rangle$ と式 (9.75) から

$$a_1(0) = a_2(0) = 1/\sqrt{2} \tag{2}$$

が得られる．

K_1 と K_2 は寿命 τ_1 と τ_2 をもつ不安定な粒子なので，中間子の静止系 (そのエネルギーは，静止質量に c^2 を掛けたものに等しい) では，振幅 $a_j(t)$ は次式の形になる．[式 (9.69) と比較せよ．]

$$a_j(t) = a_j(0)\exp(-\mathrm{i}m_jc^2t/\hbar - t/2\tau_j) \qquad (j = 1, 2) \tag{3}$$

時刻 t でその中間子が $\overline{K}^0$ 中間子である確率振幅 $\langle\overline{K}^0|t\rangle$ は，式 (9.75) と式 (1) から式 (3) までより，

$$\begin{aligned}\langle\overline{K}^0|t\rangle &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle K_1| - \langle K_2|)\right]\left[\sum_{j=1}^{2}\frac{1}{\sqrt{2}}\exp(-\mathrm{i}m_jc^2t/\hbar - t/2\tau_j)|K_j\rangle\right] \\ &= \tfrac{1}{2}\exp(-\mathrm{i}m_1c^2t/\hbar - t/2\tau_1) - \tfrac{1}{2}\exp(-\mathrm{i}m_2c^2t/\hbar - t/2\tau_2)\end{aligned}$$

で与えられ (ここで $\langle K_i|K_j\rangle = \delta_{ij}$ を使った)，

$$|\langle\overline{K}^0|t\rangle|^2 = \tfrac{1}{4}\left\{\mathrm{e}^{-t/\tau_1} + \mathrm{e}^{-t/\tau_2} - 2\exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)\frac{t}{2}\right]\cos\frac{(m_1 - m_2)c^2t}{\hbar}\right\}$$

となる．

K_0 中間子と $\overline{K}^0$ 中間子は，異なる崩壊様式をもつので，K^0 と $\overline{K}^0$ の間の振動を研究することが可能であり，崩壊生成物を観測することによって質量の差 $|m_1 - m_2|$ がわかる．K^0 と $\overline{K}^0$ が異なるストレンジネス量子数をもつので，この振動はストレンジネス振動として知られている．(ストレンジネス振動の議論と，多少似通った現象であるニュートリノ振動の議論は，たとえば，Martin and Shaw (sections 9.2.5 and 10.2.1) あるいは Perkins (sections 7.14 and 7.15) を参照せよ．K^0–$\overline{K}^0$ 問題は，Feynman III, section 11–5 でも扱われている．)

10　章

10.1 全断面積 (10.2) は，積分変数として θ のかわりに式 (10.18) の $K=|\boldsymbol{K}|$ を導入すると，とても容易に計算できる．微分断面積 (10.21) より，$k=p/\hbar$ と書くと，次式が得られる．

$$\sigma_{\rm tot}=\frac{2\pi}{k^2}\int_0^{2k}K{\rm d}K\sigma(\theta)=\left(\frac{mZe^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\right)^2\frac{1}{\pi\mu^2(\mu^2+4k^2)}$$

10.2 式 (10.17) から，

$$\tilde{V}(K)=\frac{4\pi V_0}{K}\int_0^{\infty}{\rm e}^{-ar}r\sin Kr{\rm d}r=\frac{8\pi V_0 a}{(a^2+K^2)^2} \tag{1}$$

となる．(最後の積分は，$\sin Kr$ を指数関数で表すことで，とても容易に計算できる．) 式 (10.13) と式 (1) より，

$$\sigma(\theta){\rm d}\Omega=\left(\frac{4V_0am}{\hbar^2}\right)^2\frac{{\rm d}\Omega}{(a^2+K^2)^4}$$

が得られる．

10.3 水素原子の基底状態での電子密度は

$$\rho(r)=\frac{{\rm e}^{-2r/a_0}}{\pi{a_0}^3} \tag{1}$$

形状因子は，式 (10.50) より

$$F(K)=\frac{1}{(1+K^2{a_0}^2/4)^2} \tag{2}$$

で与えられる．したがって，式 (10.49) から，

$$\sigma(\theta)=\left(\frac{2}{a_0K^2}\right)^2\left[1-\frac{1}{(1+K^2{a_0}^2/4)^2}\right]^2=4{a_0}^2\frac{(8+K^2{a_0}^2)^2}{(4+K^2{a_0}^2)^4}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\rm tot}=\frac{2\pi}{k^2}\int_0^{2k}K{\rm d}K\sigma(\theta)&=\frac{8\pi}{k^2{a_0}^2}\int_0^{2k}\frac{K{\rm d}K}{K^4}\left[1-\frac{1}{(1+K^2{a_0}^2/4)^2}\right]^2\\&=\pi{a_0}^2\frac{7(ka_0)^4+18(ka_0)^2+12}{3(1+k^2{a_0}^2)^3}\end{aligned}$$

となる．ここで，$\hbar k$ 入射電子の運動量である．

10.4 式 (10.40) によれば，波動関数 (10.58) からその電子密度は

$$\rho(r)=\frac{2}{\pi b^3}{\rm e}^{-2r/b}$$

となり，したがって，形状因子

$$F(K)=\frac{2}{(1+K^2b^2/4)^2}$$

が得られる．この二つの式と，問題 10.3 の解答の式 (1),(2) とを比較すると，ボルン近似での電子–ヘリウム散乱断面積は，電子–水素散乱の断面積の式を 4 倍し，a_0 を $b=(16/27)a_0$ で置き換えることによって得られることがわかる．こうして，

$$\sigma(\theta)=16b^2\frac{(8+K^2b^2)^2}{(4+K^2b^2)^4},\qquad \sigma_{\text{tot}}=4\pi b^2\frac{7(kb)^4+18(kb)^2+12}{3(1+k^2b^2)^3}$$

が得られる．

10.5 電子が，水素原子の (1s)→(2s) 遷移を伴って，角度 θ に散乱される単位立体角あたりの微分断面積は，

$$\sigma(\theta)=\frac{p'}{p}\frac{2^7{a_0}^2}{(9/4+K^2{a_0}^2)^6}$$

で与えられる．ここで，a_0 はボーア半径，p と p' は入射および散乱電子の運動量，$\hbar K$ は運動量移行である．つまり，E を入射電子のエネルギーであるとすると，そのとき

$$p=(2mE)^{1/2},\quad \frac{p'^2}{2m}=E+E_{1\text{s}}-E_{2\text{s}}=E-\tfrac{3}{4}\,\text{Ry}$$
$$(\hbar K)^2=p^2+p'^2-2pp'\cos\theta$$

である．

11 章

11.1 r のみの関数の場合，

$$\nabla^2 f(r)=\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)f(r)$$

が成り立つ．したがって，

$$(\nabla^2+k^2)(\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kr}/r)=\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kr}\nabla^2\frac{1}{r}=\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}kr}[-4\pi\delta^{(3)}(\boldsymbol{r})]$$

となる．ここで，最後のステップは式 (11,17),(11.20) より導かれる．$\boldsymbol{r}\neq 0$ のとき $\delta^{(3)}(\boldsymbol{r})=0$，$r=0$ のとき $\exp(\pm\mathrm{i}kr)=1$ なので，最後の式の右辺の指数関数を省くことができる．

11.2 式 (11.37) を $\xi(\ll 1)$ のべきで展開すると，規準

$$m|V_0|a^2/\hbar^2\ll 1 \tag{1}$$

が与えられる．

もし，引力的な角井戸型ポテンシャル ($V_0<0$) において束縛状態が存在すれば，粒子は多かれ少なかれ $r<a$ の領域に閉じ込められる．不確定性原理から，少なくとも運動量は $\hbar/a$ のオーダー，運動エネルギーは $\hbar^2/(2ma^2)$ のオーダーでなければならない．束縛状態が存在するには，$|V_0|>\hbar^2/(2ma^2)$ でなければならない．そのため，規準 (1) から，束縛状態を保持できるほどにはこのポテンシャルは十分な引力をもっていないことを示している．

規準 (1) は $|V_0|$ に依存する．3 次元の斥力的な角井戸型ポテンシャル ($V_0>0$) の場合についても，もしも対応する引力ポテンシャル (V_0 を $-V_0$ で置き換えたもの) が束縛状態を保持できないくらい十分に弱いならば，この規準が成り立つことがわかる．

11.3 $r \geq a$ のとき，$l=0$ 部分波 $\psi_0(r)$ は式 (11.69b) で与えられる．剛体球ポテンシャルのときは，ψ_0 は境界条件 $\psi_0(a)=0$ を満たさなければならない．そのため，$\delta_0=-ka$ となる．s 波散乱のみが起こる場合，断面積は

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2(ka)$$

で与えられる．きわめて低エネルギーの極限 $ka \ll 1$ では，$\sigma_{\text{tot}}=4\pi a^2$ となる．

11.4 二つのスピン s 粒子があるとき，$(2s+1)^2$ 個の独立なスピン状態 $\chi_1(m_1)\chi_2(m_2)$, $m_1, m_2 = s, \ldots, -s$ が存在する．このうち，$(2s+1)$ 個は対称な状態 $\chi_1(m)\chi_2(m), m = s, \ldots, -s$ で $(2s+1)2s$ 個は線形結合

$$\chi_1(m_1)\chi_2(m_2) \pm \chi_1(m_2)\chi_2(m_1) \qquad (m_1 \neq m_2)$$

である．つまり，$(2s+1)s$ 個のスピン反対称状態と $(2s+1)(s+1)$ 個のスピン対称状態がある．

4.4 節から，粒子が整数スピン $(s=0,1,\ldots)$ をもつ場合，その状態は粒子のラベルの入れ換えのもとで対称でなければならないことがわかる；半整数スピン $(s=\frac{1}{2},\frac{3}{2}\ldots)$ の場合は，反対称でなければならない．したがって，

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{unpol}}(\theta) &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \\ &\pm \frac{2}{2s+1}\mathrm{Re}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)] \qquad \begin{cases} s = 0, 1, \ldots \\ s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots \end{cases}\end{aligned}$$

となる．

11.5 $\boldsymbol{n}$ の方向に z 軸をとると，式 (11.74) は

$$\psi(\boldsymbol{r}) \simeq \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}[f_1(\theta)+f_2(\theta)\sigma_z]\chi$$

となる．もし入射ビームのスピンが $\boldsymbol{n}$ に平行に，つまりスピン状態 α に，100% 偏極していたら，そのとき散乱波は

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}[f_1(\theta)+f_2(\theta)]\alpha$$

である．散乱粒子はすべて $\boldsymbol{n}$ に平行なスピンをもち，その断面積は

$$\sigma_\alpha(\theta) = |f_1(\theta)+f_2(\theta)|^2$$

となる．同様に，入射ビームのスピンが $-\boldsymbol{n}$ に平行に，完全に偏極していたら，その散乱波は

$$\psi_\beta(\boldsymbol{r}) \simeq \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r}[f_1(\theta)-f_2(\theta)]\beta$$

である．散乱粒子はすべて $-\boldsymbol{n}$ に平行なスピンをもち，その断面積は

$$\sigma_\beta(\theta) = |f_1(\theta)-f_2(\theta)|^2$$

となる．

偏極していない入射ビームは，スピンが $\pm\boldsymbol{n}$ に平行で，強度の等しい二つのビームの非干渉的な重ね合せと考えることができる．したがって，

$$a(\pm\boldsymbol{n}) = \frac{|f_1(\theta)\pm f_2(\theta)|^2}{|f_1(\theta)+f_2(\theta)|^2+|f_1(\theta)-f_2(\theta)|^2}$$

となる．これから，結果 (11.75) が導かれる．$f_2=0$ のとき，つまり力がスピンに依存しない場合，$P(\theta)=0$ である．予想通り散乱ビームは偏極しない．

12 章

12.1 式 (12.70) を $\langle w|w\rangle \geq 0$ に代入すると，式 (12.69) が得られる．より一般的には，ケット $|a\rangle$ と $|b\rangle$ が規格化されていない場合，式 (12.69) はシュワルツの不等式 (Schwarz's inequality) として知られているものに置き換えられる．

$$|\langle b|a\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle\langle b|b\rangle \tag{1}$$

式 (1) の等号は，$|b\rangle = (\text{定数}) \times |a\rangle$ の場合に限り成り立つ．通常のベクトルの場合の対応する不等式は $(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})^2 \leq \boldsymbol{a}^2\boldsymbol{b}^2$ である．

12.2

$$\langle n|A|m\rangle = a_m\langle n|m\rangle$$

この式の複素共役をとり，ラベル m と n を入れ換えると，$A(=A^\dagger)$ の固有値は実数であることから，

$$\langle n|A|m\rangle = a_n\langle n|m\rangle$$

が得られる．したがって，

$$(a_m - a_n)\langle n|m\rangle = 0$$

となり，$a_m \neq a_n$ のとき $\langle n|m\rangle = 0$ である．

12.3 (a) 求める結果 (12.71) は $\langle \boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{r}}|a\rangle$ を計算することによって得られる．その結果，

$$\langle b|\hat{\boldsymbol{r}}|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\langle b|\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}|\hat{\boldsymbol{r}}|a\rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\phi_b^*(\boldsymbol{p})\mathrm{i}\hbar\nabla_{\boldsymbol{p}}\phi_a(\boldsymbol{p})$$

となる．

(b) $\boldsymbol{p}$ 表示では，振動子ハミルトニアン

$$H(\hat{x},\hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

は，次のようになる．

$$H\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}, p\right) = -\frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}p^2} + \frac{1}{2m}p^2$$

これは，$\boldsymbol{r}$ 表示での振動子ハミルトニアンと同じ形をしており，二つの表示におけるエネルギー固有状態は，同じ形になるだろう．特に，運動量空間でのシュレーディンガー方程式の基底状態解

$$H\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}p}, p\right)\phi_0(p) = \frac{1}{2}\hbar\omega\phi_0(p)$$

は，次の確率分布を与える．

$$|\phi_0(p)|^2 = \frac{\mathrm{e}^{-p^2/m\hbar\omega}}{\sqrt{\pi m\hbar\omega}}$$

12.4 (a) 式 (12.60) と式 (12.54) で $\lambda_0 = 0$ とおくと，

$$\langle x|a|0\rangle = \langle x|\frac{1}{(2\hbar m\omega)^{1/2}}(m\omega\hat{x} + \mathrm{i}\hat{p}|0\rangle = 0$$

が得られる．したがって式 (12.50) から，$\langle x|0\rangle = \psi_0(x)$ と書くと，

$$[m\omega x + \mathrm{i}(-\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x)]\psi_0(x) = 0$$

となる．その解は

$$\psi_0(x) = 定数 \times \ \mathrm{e}^{-m\omega x^2/2\hbar}$$

となり，式 (2.137) と一致する．

(b) $\langle n|a^\dagger a|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n$ より，規格化された状態 $|n-1\rangle$ は次のように与えられる．

$$|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}a|n\rangle$$

同様に，

$$|n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}}a^\dagger|n\rangle$$

が得られる．したがって，

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle$$

となる．

12.5 (a)

$$\langle v|u\rangle = \langle v|U^\dagger U|u\rangle = \langle Uv|Uu\rangle = \langle v'|u'\rangle$$

(b) 式 (12.73) から，$\langle v'|v'\rangle = \langle v|v\rangle$ およびもし $\langle v|u\rangle = 0$ なら $\langle v'|u'\rangle = 0$ であることが導かれる．つまり，ユニタリー変換は正規直交性を保つ．(ユニタリー変換を，通常の空間での回転のようなものと考えることができる．) したがって，状態 $|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \ldots$ もまた正規直交である．もしもこれらが完全系を形成していないなら，あらゆる n に対して $\langle\eta_n|f\rangle = 0$ であるような，すなわち，あらゆる n に対して $\langle\xi_n|U^\dagger f\rangle = 0$ であるような状態 $|f\rangle$ が存在しなければならない．これは $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ が完全系を形成する，という仮定と矛盾する．したがって，$|\eta_1\rangle, |\eta_2\rangle, \ldots$ もまた状態について完全系を成していなければならない．

(c) 行列表示 $\langle\eta_m|A|\eta_n\rangle$ は次のように与えられる．

$$\begin{aligned}\langle\eta_m|A|\eta_n\rangle &= \langle\xi_m|U^\dagger AU|\xi_n\rangle \\ &= \sum_{r,s}\langle\xi_m\left|U^\dagger\right|\xi_r\rangle\langle\xi_r|A|\xi_s\rangle\langle\xi_s|U|\xi_n\rangle\end{aligned}$$

12.6 $A_{rs} = \langle\xi_r|A|\xi_s\rangle$ が与えられたとき，固有値問題

$$A|n\rangle = a|n\rangle \tag{1}$$

を解くには，展開

$$|n\rangle = \sum_s |\xi_s\rangle\langle\xi_s|n\rangle \tag{2}$$

を用いる．この展開を式 (1) に代入すると，

$$\sum_s \langle \xi_r|A|\xi_s\rangle\langle\xi_s|n\rangle = a\langle\xi_r|n\rangle = \sum_s a\delta_{rs}\langle\xi_s|n\rangle$$

すなわち，

$$\sum_s (A_{rs} - a\delta_{rs})\langle\xi_s|n\rangle = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots) \tag{3}$$

が得られる．この連立同次方程式の集合は，

$$\det(A_{rs} - a\delta_{rs}) = 0 \tag{4}$$

である場合のみ，自明でない解をもつ．この方程式の a に関する解は，演算子 A の固有値 $a_1, a_2, \ldots$ であり，$a = a_n$ のときの式 (3) の解 $\langle\xi_r|n\rangle, r = 1, 2, \ldots$ は，対応する固有状態 (2) を決定する．

上記の固有値問題の解答を，基底 $|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots$ から固有ケットの基底 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots$ へのユニタリー変換 U と解釈することができる．

$$|n\rangle = U|\xi_n\rangle = \sum_r |\xi_r\rangle U_{rn} \tag{5}$$

ここで，

$$U_{rn} = \langle\xi_r|U|\xi_n\rangle \tag{6}$$

である．(問題 12.5 と比較せよ．) 式 (1) より，

$$\langle m|A|n\rangle = a_m\delta_{mn} \tag{7a}$$

であり，式 (5) から

$$\langle m|A|n\rangle = \langle\xi_m|U^\dagger AU|\xi_n\rangle = \sum_{r,s} U^\dagger_{mr}A_{rs}U_{sn} \tag{7b}$$

となり前の問題と一致する．式 (7a), (7b) から，U は行列 $\langle\xi_r|A|\xi_s\rangle$ を，対角成分が $a_1, a_2, \ldots$ である対角行列 $\langle\xi_m|U^\dagger AU|\xi_n\rangle$ に変換していることがわかる．また式 (6) から，$\{|\xi_1\rangle, |\xi_2\rangle, \ldots\}$ 表示における固有状態 $|n\rangle$ の成分 $\langle\xi_r|n\rangle$ $(r = 1, 2, \ldots)$ が，その変換行列の n 番目の列を成すことがわかる．

参 考 文 献

この参考文献は本書で引用したものである．量子力学に関するものは本書の内容を補ったり，さらに勉強するのにふさわしいものを選んだ．その程度は初歩的なものから高度なものにわたっているが，本書を勉強した読者はそのいずれにも取り組むことができるようになっているだろうし，またいずれからも何か役立つものを得ることができるようになっているだろう．

Arfken, G., 1985, *Mathematical methods for physicists*, 3rd ed., Academic Press, San Diego, California.

Bell, J. S., 1987, *Spseakable and unspeakable in quantum mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge.

Bethe, H. A. and Jackiw, R., 1986, *Intermediate quantum mechanics*, 3rd ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, California.

Bransden, B. H. and Joachain, C. J., 1983, *Physics of atoms and molecules, Longman, London.*

Bransden, B. H. and Joachain, C. J., 1989, *Introduction to qunatum mechanics*, Longman, London.

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. and Laloë, F., 1989, *Quantum mechanics*, vols. I and II, Wiley, New York.

Corney, A., 1977, *Atomic and laser spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford.

Davydov., A. S., 1965, *Quantum mechanics*, Pergamon, Oxford.

Dirac, P. A. M., 1958, *The Principles of quantum mechanics*, 4th ed., Oxford University Press, Oxford.

Fano, U. and Fano, L., 1959, *Basic physics of atoms and molecules*, Wiley, New York.

Fermi, E., 1950, *Nuclear physics*, University of Chicago Press, Chicago.

Feynmam, R. P., Leighton, R. B. and Sands, M., *The Feynman lectures on physics*, vols. I–III, Addison-Wesley, Reading, Mass.

French, A. P. and Taylor, E. F., 1979, *An intoroduction to quantum physics*, Nelson, Sunbury-on-Thames, Middlesex, England.

Gasiorowicz, S., 1974, *Quantum phyiscs*, Wiley, New York.

Gottfried, K., 1966, *Quantum mechanics*, Benjamin, New York.

Grant, I. S. and Phillips, W. R., 1990, *Electromagnetism*, 2nd ed.(Manchester Physics Series), Wiley, Chichester, England.

Heisenberg, W., 1949, *The physical principles of the quantum theory*, Dover, New York.

Kuhn, H. G., 1969, *Atomic spectra*, 2nd ed., Longmans, London.

Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., 1977 (1989 年に訂正版), *Quantum mehanics, non-relativistic theory*, 3rd ed., Pergamon, Oxford.

Lipson, S. G. and Lipson, H., 1981, *Optical physics*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge.

Mandl. F., 1988, *Statistical physics*, 2nd ed. (Manchester Physics Series), Wiley, Chichester, England.

Mandl, F. and Shaw, G., 1984, *Quantum field theory*, Wiley, Chichester, England.

Martin, B. R. and Shaw, G., 1992, *Particle physics* (Machester Physics Series), Wiley, Chichester, England.

Merzbacher, E., 1970, *Quantum mechanics*, 2nd ed., Wiley, New York.

Messiah, A., 1965, *Quantum nechanics*, vols. I and II, North-Holland, Amsterdam.

Moiseiwitsch, B. L., 1966, *Variational principles*, Interscience (Wiley), London.

Perkins, D. H., 1987, *Introduction to high energy physics*, 3rd ed., Addison-Wesley, Menlo Park, California.

Polkinghorne, J. C., 1984, *The quantum world*, Longman, London.

Sakurai, J. J., 1985, *Modern quantum mechanics*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, California.

Schiff, L. I., 1968, *Quantum mechanics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.

Slater, J. C., 1960, *Quantum theory of atomic structure*, vols. I and II, McGraw-Hill, New York.

訳者あとがき

20 世紀の自然科学の発展は目覚しいものがあった．中でも，世紀のはじめの相対性理論と量子力学の成立は，現代物理学における特筆すべき出来事で，物理学のみならず，広く自然科学のその後の発展に大きな影響を与え，さらには，より広く人類の世界観にも無視できない影響を与えた．しかし，一方で，20 世紀も終わろうとする現在，環境問題，生命操作の問題，原子力問題，ビッグサイエンスの問題などの種々の問題を通じて，科学のもつ負の側面も，多くの人々に強く意識されるようになってきた．一部には，科学を否定する論調もあり，あるいは逆に，自然科学の根底にあるものには目を向けずに，その表面的な部分をもてはやす風潮もある．

このような時代に，次世代を担うべき若い人達は，学生時代に基本的な素養として何を学ぶべきだろうか．この問は，現在，大学で教育と研究に携わるものに対して，避け難く降りかかってきている．われわれは，1992 年に新しく発足した学部の中で，常にこの問題を考え続けてきた．そして，こういう時代にこそ，これまで培われてきた自然科学の核となる部分をきちんと継承していくべきだと考えている．このような基礎的な部分として，物理学の中では，力学，電磁気学，熱学などが当然含まれるが，それに加えて，量子力学も，次世代を担う若い人達が広く身につけるべき基本的な自然科学の素養の中に含めるべきだとわれわれは考えている．

量子力学は，以前は難解なものの代名詞であった．しかし，最近では，物質科学，生命科学，宇宙科学，環境科学のどの分野においても，その基礎として量子力学を学ぶ必要性が増大していることも事実であり，将来，情報科学の基本的な素養としても必要になるだろう．物質の多様な色，化学変化，光合成などの生体内のプロセス，金属の光沢や良導性，ダイヤモンドの輝き，固体の硬さや磁石の起源，夜空の暗さ，さらには極微の自然としての素粒子の反応や，われわれのすべてを包み込む

宇宙の構造なども，その本質から理解しようとすると量子力学を避けては通れない．エレクトロニクスやレーザーの技術の発展とともに，量子力学抜きには理解できない現象を応用した製品が，身近なところにもどんどん入り込んできつつある．

本書「マンドル量子力学」は The Manchester Physics Series の中の “Quantum Mechanics” の翻訳である．著者の F. Mandl 教授はマンチェスター大学で永く教鞭をとりながら，場の理論や統計力学の本を書き，このシリーズの企画の中心となって学生の教育にも人一倍強い情熱をもってこられた理論物理学者である．われわれは，冒頭の自問自答のさなかに本書に出会い，その記述が論理的にきわめて明解であり，無駄のないよく厳選された内容が実に見事に配置されていることに感銘を受けた．従来，このようなきちんとした論述や背後にある考え方の勘どころの記述は，大部の教科書によらねばならず，物理を専攻としない学生にとっては (あるいは，物理の学生にとっても) かなりの高いハードルになっていた．われわれは，本書の日本語訳の出版が，日本で自然科学をその基礎から学ぼうとする多くの学生にとって大きな助けになるだろうと考え，著者のマンドル教授に翻訳の希望を申し述べたところ，心暖かい同意と励ましの手紙を頂いたことがこの翻訳を始めるきっかけであった．

3 年半前に本書の翻訳を計画して以来，同僚，学生などの多くの方々から協力をいただいた．同僚の伊藤真之氏と大学院生の大山聡氏からのコメントは有益であった．小早川惠三氏 (福井工業大学教授) には，特に訳文査読者として，夏季休暇中にもかかわらずほぼ 1ヵ月にもわたり，集中して拙い訳文に手を入れていただいた．これらの方々のおかげで，本訳書は，かなり読みやすく誤りの少ないものになったと思う．しかし，それでもなお残っているかもしれない誤訳や，訳文のまずさなどの最終的な責任はすべてわれわれ訳者に属するものである．この翻訳が原著の活き活きした記述を失っていないことを願うものではあるが，それがどれだけ達成できたかは読者の批判に待つしかない．この出版に直接携わってこられた丸善株式会社出版事業部の佐久間弘子，本間正信両氏をはじめとした方々には，われわれの仕事の遅れのために何度も出版スケジュールを変更していただきながらも，忍耐強く見守り，ささえていただいた．この場を借りて、これらの方々に心からのお礼を申し上げる．これらの方々の協力と援助がなければ，この翻訳が日の目を見ることはなかったであろう．

著者が日本語版への序文の中で述べているように，学生にとって量子力学との最初の出会いはカルチャーショックである．われわれも学生時代に同じような経験と

興奮を味わった．多くの若い人が本書によって同様の経験を味わっていただければありがたいと思っている．

1998 年 8 月

森 井 俊 行
蛇 名 邦 禎

索　　引

た　行

な　行

は　行

ま，や　行

ら　行

原 著 者	Franz Mandl	Department of Theoretical Physics, University of Manchester
訳　　者	森井 俊行	神戸大学発達科学部 教授
	蛯名 邦禎	神戸大学発達科学部 助教授
翻訳査読 協 力 者	小早川 恵三	福井工業大学 教授 神戸大学名誉教授

マンドル 量子力学

平成10年9月30日 発 行

訳 者 森 井 俊 行
　　　 蛯 名 邦 禎

発行者 鈴 木 信 夫
出版事業部 深山恒雄

発行所 丸善株式会社
出版事業部
〒103-8244 東京都中央区日本橋三丁目9番2号
編集部 電話(03)3272-0512／FAX(03)3272-0527
営業部 電話(03)3272-0521／FAX(03)3272-0693
郵便振替口座 00170-5-5

組版印刷・三美印刷株式会社／製本・富士美術印刷株式会社

ISBN 4-621-04501-6 C3042 Printed in Japan